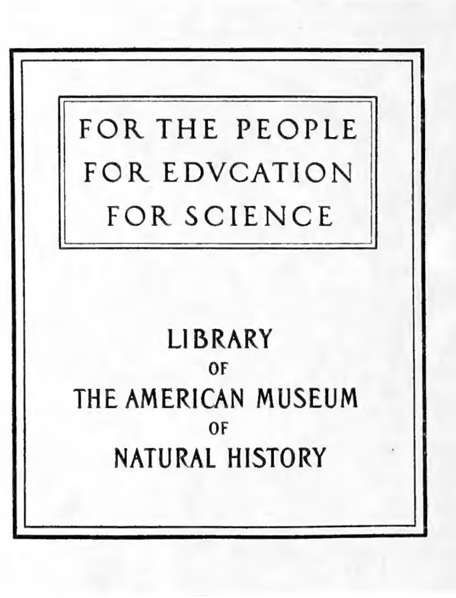

FOR THE PEOPLE
FOR EDVCATION
FOR SCIENCE
LIBRARY
OF
THE AMERICAN MUSEUM
OF
NATURAL HISTORY

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME VIII.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1903.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

TABLE DES MATIÈRES.



ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

TENSIONS DE VAPEUR DE MÉLANGES TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Exemple expérimental.
Système Eau, Acétone et Phénol.

I. Introduction.

Dans un article précédent [1]) j'ai donné quelques considérations théoriques sur la tension de vapeur d'un mélange ternaire. Je vais maintenant communiquer quelques déterminations expérimentales relatives au système: eau, acétone et phénol. J'ai choisi ce système parce qu'il peut présenter deux couches liquides, et aussi parce qu'à des températures supérieures à 68° les courbes binodales de ce système sont des courbes fermées, avec deux points de plissement. J'ai donné antérieurement [2]) une étude complète des équilibres dans le système en question, et j'en ai déduit la situation des courbes binodales à diverses températures; pour ces équilibres je renvoie à ce précédent article. La base du système ternaire est évidemment formée par les trois systèmes binaires: eau-phénol, eau-acétone et phénol-acétone, de sorte que je commencerai par parler de la tension de vapeur dans chacun de ces systèmes binaires.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 99, 1902.
[2]) *Ibidem*, (2), 4, 270, 1901.

II. Eau et phénol.

Les tensions de vapeur du système eau-phénol ont déjà été données dans un travail précédent [1]; je me contenterai donc de faire ici quelques remarques.

Nous avons vu que dans ce système trois phases peuvent être en équilibre entr'elles entre la température de transition ± 1,5° et la température de mélange critique ± 68°, savoir deux couches liquides et une vapeur. Dans la suite je représenterai toujours la vapeur par V et les deux couches liquides par L_a et L_{ph}; L_a est la couche aqueuse et L_{ph} celle qui contient la plus grande proportion de phénol. Le système de trois phases, $L_a + L_{ph} + V$, qui ne peut exister qu'entre les températures 1,5 et 68°, a à chaque température une certaine tension de vapeur, et cette tension augmente à mesure que la température s'élève; à chaque température correspond aussi une composition déterminée des trois phases. Le tableau suivant contient encore une fois les tensions de vapeur et les compositions des trois phases:

Tableau 1.

T	P	L_a	L_{ph}	V	
29,8°	29 mm.	8 %	70 %	5,96 %	de phénol.
38,2	48	9,5	67	6,98	„
42,4	62	10	66	6,91	„
50,3	94	12	63	7,28	„
56,5	126	14,5	60	7,83	„
60,1	150	17	57	8,06	„
64,4	182	22,5	48	8,66	„

On voit à ce tableau que la vapeur contient toujours moins de phénol que la couche aqueuse L_a; par distillation à température constante la couche aqueuse doit donc se séparer en vapeur et en une couche L_{ph}.

Outre le système de trois phases: $L_a + L_{ph} + V$, j'ai encore examiné le système de deux phases $L + V$ à diverses températures (notamment à 56,3, 75 et 90°). Je reviendrai sur ces déterminations dans la suite.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 348, 1901.

III. Eau et acétone.

Aussi loin que les recherches ont porté, dans ce système il n'y a pas deux couches liquides coexistantes. On n'a donc à s'occuper que des tensions de vapeur des systèmes binaires $L + V$.

De nombreuses déterminations ont été faites par M. A. E. Taylor [1]). Il a observé à diverses températures la tension de vapeur de mélanges d'eau et d'acétone qui contenaient 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 % d'acétone.

J'ai également déterminé la tension de vapeur de quelques mélanges d'eau et d'acétone, contenant notamment 8,04, 15,5 et 82,94 % d'acétone. Ces déterminations sont contenues dans le tableau 2, où T est la température et P la pression en mm. de mercure.

Ces déterminations, comme toutes les autres du reste, ont été effectuées avec un des appareils dont j'ai donné antérieurement [2]) la description.

Tableau 2.

8,4 % d'acétone.

T	37,3	40,2	43,1	48,3	50,5	53,1	57,6	60,4	63,1°
P	114	132	151	193	214,5	240,5	292	329	366
T	65,7	68,1	71,8	75,5	78,8	82,4°			
P	408	447,5	521	600	677	766			

15,6 % d'acétone.

T	35,7	40,0	45,2	49,6	54,1	57,85	62,0	65,7	68,9°
P	155	189	240	290,5	351	410	481	554	626,5
T	71,45	74,3°							
P	690,5	761							

82,94 % d'acétone.

T	28,9	34,5	40,2	45,3	48,6	51,2	54,2	56,6	59,7°
P	236	298,5	376	457	518	570	635	693	770

[1]) *Journ. Phys. Chem.*, 4, 290, 355 et 675.

[2]) Ces *Archives*, (2), 4, 346, 1901.

Au moyen de ces déterminations et de celles de M. TAYLOR, j'ai déduit par interpolation (quelquefois une petite extrapolation était nécessaire) les courbes des points d'ébullition sous pression constante et les courbes de tension à température constante. Dans les deux tableaux suivants je ne communique que les données dont j'aurai besoin pour les déductions dans le système ternaire.

Tableau 3.

Tensions de vapeur à 50°.

% *Ac.*	0	8,04	10	15,6	20	30	40	50	60	70
P	92	209	221	296	324	395	447	477	498	516

% *Ac.*	80	82,94	90	100⁰
P	536	545	564	605

Tensions de vapeur à 56,5°.

% *Ac.*	0	8,04	10	15,6	20	30	40	50	60	70
P	126	278	295	387	422	510	570	605	633	654

% *Ac.*	80	82,94	90	100⁰
P	682	691	716	760

Tensions de vapeur à 68°.

% *Ac.*	0	8,04	10	15,6	20	30
P	214	447	468	606	656	±780

Tensions de vapeur à 75°.

% *Ac.*	0	8,04	10	15,6	20
P	289	589	618	±780	±870

Les concentrations sont données en pourcents d'acétone. Sous 0 % d'acétone on trouve donc la tension de vapeur de l'eau pure et sous 100 % d'acétone celle de l'acétone pure. Mes observations pour 8,04 et 15,6 % donnent des tensions un peu plus élevées que celles que l'on déduit des données de M. TAYLOR; les observations pour 82,94 % sont toutefois concordantes. A 68° la tension de vapeur des mélanges d'eau et d'acétone qui contiennent plus de 30 % d'acétone est déjà supérieure à une atmosphère, de sorte que je n'ai pas fait d'observations pour des

teneurs plus fortes en acétone; il en est de même à 75°. Pour obtenir des courbes de tensions de vapeur on peut représenter la tension en fonction de la proportion d'acétone dans le liquide. On obtient alors un diagramme semblable à fig. 1. Cette figure n'est toutefois que schématique; pour en déduire des données exactes j'ai dessiné ces courbes, et toutes celles dont je parlerai dans la suite, sur une grande feuille de papier à millimètres, 1 mm. représentant 0,4 % d'acétone et 2 mm. de mercure. La fig. 1 permet donc de trouver graphiquement, à une température donnée, la tension de vapeur d'un mélange d'eau et d'acétone de composition déterminée; on peut trouver de même la teneur en acétone que doit avoir un tel mélange pour exercer à une température donnée une pression déterminée. Je me servirai de ces résultats dans le système ternaire. Le tableau 3 et la fig. 1 donnent les courbes de tension; on en peut toutefois déduire les courbes des points d'ébullition, et l'on obtient ainsi le tableau 4 qui contient les points d'ébullition des liquides sous les deux pressions que je considérerai à propos du système ternaire.

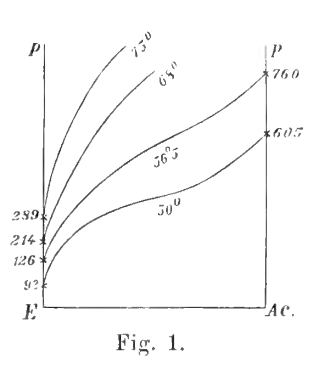


Fig. 1.

Tableau 4.

Points d'ébullition sous une pression de 760 mm.

% *Ac*	0	8,04	10	15,6	20	30	40	50	60	70
T	100	82,1	80,6	74,2	71,6	67,4	64,6	63,2	61,8	60,7°

% *Ac*	80	82,94	90	100
T	59,5	59,2	58,1	56,5°

Points d'ébullition sous une pression de 380 mm.

% *Ac*	0	8,04	10	15,6	20	30	40	50	60	70
T	81,7	64	62,6	56	54	49	46	44,2	42,7	41,9°

% *Ac*	80	82,94	90	100
T	40,8	40,5	39,6	37,4°

On peut donc dessiner à l'aide de ce tableau les courbes des points d'ébullition pour des pressions de 760 et 380 mm., et en déduire p. ex.

le point d'ébullition, sous 760 ou 380 mm., d'un liquide qui contient une quantité déterminée d'acétone. Je m'en servirai dans le système ternaire.

IV. Acétone et phénol.

Dans mes observations relatives à ce système je n'ai jamais observé d'équilibre entre deux couches liquides Je ne communiquerai pas encore les résultats des déterminations de tensions de vapeur; je les donnerai en même temps que les déterminations pour le système ternaire.

V. Les courbes binodales dans le système eau-acétone-phénol.

Des données relatives à ce système ternaire, que j'ai communiquées antérieurement (l. c.), on peut déduire la situation des courbes binodales pour chaque température. On trouve p. ex.

Tableau 5.

Compositions des solutions de la courbe binodale à 56,5°.

% *E.*	85,5	89,0	89,1	86,5	82,5	79,1	67,9	59,3	48,1
% *Ac.*	0	1,7	3,9	7,5	11,5	14,6	22,2	27,7	32,5
% *Ph.*	14,5	9,3	7,0	6,0	6,0	6,3	9,9	13,0	19,4
% *E.*	36,9	26	22,7	23,9	25,9	27,9	30,8	32,0	34,5
% *Ac.*	37,1	34	22,8	16,1	12,1	9,1	5,7	4,5	3,0
% *Ph.*	26,0	40	54,5	60,0	62,0	63,0	63,5	63,5	62,5
% *E.*	36,9	38,8	40						
% *Ac.*	1,6	0,7	0						
% *Ph.*	61,5	60,5	60						

A l'aide de ce tableau on peut dessiner dans un triangle la courbe binodale pour 56,5°. La fig. 2 en donne une représentation schématique; les trois sommets *E*, *Ac* et *Ph* correspondent aux trois composantes

eau, acétone et phénol. L_a et L_{ph} sont les deux couches qui sont en équilibre entr'elles aussi longtemps qu'il n'y a pas encore d'acétone. D'après le tableau 5 la couche aqueuse L_a contient donc, à 56,5°, 14,5 % de phénol et la couche riche en phénol contient 60 % de phénol. La courbe binodale, dessinée à l'aide du tableau 5, a à peu près la forme $L_a a_1 \varkappa a_2 L_{ph}$. Elle partage le plan du triangle en deux parties; la partie extérieure à la courbe binodale est le champ où les liquides restent homogènes; la partie intérieure à la courbe est le champ hétérogène, où les liquides se séparent en deux couches. Les solutions de la courbe binodale sont deux à deux conjuguées; chaque solution de la courbe peut notamment être en équilibre avec une autre solution de la même courbe. C'est ainsi que les deux solutions L_a et L_{ph} sont en équilibre l'une avec l'autre; le tableau ne permet toutefois pas de trouver d'autres solutions conjuguées, ni le point de plissement $\varkappa$ où deux couches liquides deviennent identiques; cela doit être déduit de toute autre façon.

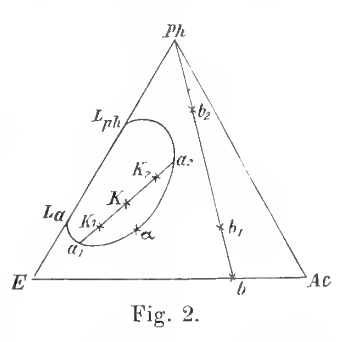


Fig. 2.

Prenons p. ex. un mélange d'eau, d'acétone et de phénol dont la composition est représentée par K. Si nous portons ce mélange à 56,5°, il se sépare en deux couches liquides dont nous représentons par a_1 et a_2 les compositions. Il est facile de trouver ces deux points s'il est possible d'analyser les deux couches. Cette analyse n'est toutefois pas toujours possible; on peut notamment rencontrer des difficultés de différentes espèces, par exemple ce phénomène que les deux couches, laissées en repos après avoir été vivement secouées pour obtenir l'équilibre, ne sont complètement séparées qu'au bout de plusieurs jours. Dans ce cas j'ai déterminé de la manière suivante la composition des deux couches conjuguées.

Je considère comme connue la forme de la courbe binodale; ainsi que je l'ai fait voir antérieurement (l. c.) cette forme peut être trouvée sans qu'il soit nécessaire de faire des analyses. Prenons maintenant un liquide ternaire de composition déterminée, obtenu par un mélange en proportions déterminées des trois composantes. Soit K (fig. 2) le point qui représente ce liquide. K se sépare en deux couches que je représenterai par a_1 et a_2, et qui doivent être placées avec K sur une même

ligne droite. La question est maintenant de trouver a_1 et a_2. Puisque les deux couches ne se séparent que difficilement, l'émulsion de la couche a_1 contiendra, au bout d'un certain temps, encore une certaine quantité de la couche a_2. Si l'on analyse donc une petite quantité de cette couche, l'analyse ne donnera pas le point a_1 lui-même, mais un point K_1 sur la droite $a_1\,K\,a_2$. Au lieu du point a_2 on trouvera de même un point K_2 de cette même droite. On connaît ainsi trois points K_1, K et K_2, et ces trois points doivent être en ligne droite, ce qui constitue une vérification de la précision des mesures. Si l'on détermine maintenant les deux points d'intersection de cette droite $K_1\,K\,K_2$ avec la courbe binodale, on obtient les points a_1 et a_2, c. à d. les compositions des deux liquides conjugués.

C'est de cette manière que j'ai trouvé la composition des solutions conjuguées, données dans le tableau 6 suivant; les solutions placées en regard sont en équilibre l'une avec l'autre.

J'ai réussi de cette manière à déterminer des solutions conjuguées parce qu'il est possible d'analyser des solutions qui contiennent de l'eau, de l'acétone et du phénol. Cette détermination aurait toutefois été possible, même si l'analyse des solutions avait été impossible. Ainsi que nous le verrons tantôt, cette détermination peut se faire au moyen d'observations de tension de vapeur. J'ai déterminé de cette manière aussi la situation des solutions conjuguées du système, et j'ai obtenu ainsi des résultats qui concordent d'une façon satisfaisante avec le tableau 6.

Tableau 6.

Compositions des solutions conjuguées à 56,5°.

Branche $L_a z$.			Branche $L_{ph} z$.		
% *E.*	% *Ac.*	% *Ph.*	% *E.*	% *Ac.*	% *Ph.*
85,5	0	14,5	40	0	60
88,8	1,2	10,0	29,3	7,3	63,4
89,1	3,9	7,0	23,5	17,1	59,4
88,6	5,3	6,1	22,5	22,8	54,7
86,7	7,3	6,0	22,5	28,0	49,5
85,5	8,5	6,0	22,9	28,8	48,3
76,0	16,9	7,1	28,6	36,1	35,3
75,1	17,5	7,4	28,8	36,3	34,9
69,5	21,5	9,0	34,0	37,5	28,5.

On reconnaît à ce tableau que par l'addition d'acétone la teneur en phénol de la couche aqueuse est d'abord diminuée et augmentée dans la suite; la teneur en phénol de l'autre couche est au contraire élevée d'abord et abaissée ensuite. Au point z de la courbe binodale les deux couches deviennent identiques; ce point partage la courbe binodale en deux portions; chaque solution de la portion $L_a z$ peut être en équilibre avec une solution déterminée de la portion $L_{ph} z$.

Ainsi que nous l'avons déjà vu dans un travail précédent (l. c.), les courbes binodales se resserrent à mesure que la température s'élève; les deux points L_a et L_{ph} de la fig. 2 se rapprochent l'un de l'autre et coïncident à $\pm 68°$. A cette température, la température critique du système eau-phénol, la courbe binodale est tangente au côté $E—Ph$ du triangle; à des températures plus élevées encore la courbe binodale est détachée du côté $E—Ph$, et est toute entière intérieure au triangle. Dans ces conditions il n'y a pas de séparation en couches pour les systèmes binaires, mais bien dans le système ternaire. A mesure que la température s'élève le champ hétérogène se rétrécit et il disparaît à $\pm 92°$.

VI. Les tensions de vapeur dans le système eau-phénol-acétone.

Sur le côté $E—Ac$ du triangle (fig. 2) nous prenons un point b. Ce point représente une solution aqueuse d'acétone; elle contient une quantité déterminée d'acétone, mais pas de phénol. Traçons la droite $Ph—b$, et prenons-y un point b_1. Ce point représente une solution contenant de l'eau, de l'acétone et du phénol où le rapport eau-acétone est le même qu'en b. Chaque point de la droite $Ph—b$ correspond donc à une solution où le rapport eau-acétone est le même qu'en b, et peut donc être obtenu par dissolution de phénol dans le liquide b.

J'ai opéré maintenant de la façon suivante. Prenons comme exemple que le point b représente une solution aqueuse d'acétone contenant 82,94 % d'acétone. De cette solution j'ai déterminé les tensions de vapeurs à diverses températures. On trouve ces déterminations dans le tableau 13 sous 0 % de phénol. J'ai pris ensuite une nouvelle solution b et j'y ai ajouté du phénol. Le rapport eau-acétone restait ainsi 17,06 : 82,94. La teneur en phénol, calculée pour la quantité totale, était 6,02 %. La composition de cette solution est donc connue; elle

est notamment de 6,02 % de phénol et 93,98 % d'un mélange d'eau et d'acétone où le rapport d'eau et d'acétone est 17,06 : 82,94. Soit b_1 (fig. 2) cette solution. De cette solution j'ai de nouveau déterminé les tensions de vapeur à diverses températures. Ces déterminations sont mentionnées au tableau 13 sous 6,02 % de phénol. J'ai pris ensuite une solution qui contenait 12,96 % de phénol et j'ai de nouveau déterminé ses tensions de vapeur, que l'on trouve également dans le tableau 13. D'après ce tableau, on voit que j'ai encore déterminé des tensions de vapeur de solutions qui contenaient 21,76, 29,93, 43,22, 50,35, 60,82, 66,25, 73,85 et 79,41 % de phénol, c'est à dire de onze solutions toutes situées sur la droite $Ph—b$ de la fig. 2.

Si l'on déplace le point b le long de la droite $E—Ac$ et que l'on fait donc tourner la droite $Ph—b$, on obtient toute une série de solutions dans lesquelles le rapport eau-acétone est toutefois un autre. Si b coïncide avec E on a des solutions sans acétone, c. à d. le système binaire eau-phénol dont il a déjà été question. Si b coïncide avec Ac on a le système binaire: acétone-phénol.

Comme on le voit dans les tableaux suivants 7 à 15, j'ai déterminé des tensions de vapeur pour plusieurs de ces séries, notamment pour celles dont la teneur en acétone au point b était de 8,04, 15,6, 22,52, 31,82, 50,17, 67,05, 82,94 et 100 %.

Tableau 7.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 91,96 : 8,04.

0 % de phénol.

T	37,3	40,2	43,1	48,3	50,5	53,1	57,6	60,4	63,1	65,7	68,1°
P	114	132	151	193	214,5	240,5	292	329	366	408	447,5
T	71,8	75,5	78,8	82,4°							
P	521	600	677	766							

1,22 % de phénol.

T	41,0	45,1	49,8	56,6	60,8	65,3	69,0	72,8	75,0	78,1	80,5	83,3°
P	133,5	162	201	272	326	390	450,5	526	572	640	700,5	768

2,41 % de phénol.

T	39,5	47,2	52,0	56,9	62,1	67,1	70,7	74,2	77,2	80,2	83,7°
P	119,5	172,5	214	266	330,5	405	470	538	601	669,5	754,5

5,93 % de phénol.

T	38,7	44,8	50,0	53,9	58,1	62,1	66,0	70,3	74,1	78,2	82,2	86,6°
P	103	137	175	210	253	300	351	411	490	570,5	660	770

10,02 % de phénol.

T	44,1	49,9	56,1	61,3	66,1	70,2	74,8	79,0	81,2	82,8	85,8	88,3°
P	122	160	212,5	267	326	388	466	548	596	630	699	766

15,19 % de phénol.

T	46,2	51,6	56,75	62,1	66,5	70,9	75,3	79,1	83,1	86,8	90,1°
P	122	155	195	247,5	298	360	430	500	580	663	747

19,81 % de phénol.

T	49,8	56,7	62,0	67,6	71,9	76,3	80,6	84,9	87,5	91,8°
P	131	181	229,5	292	351,5	423	499	590	674	755

29,93 % de phénol.

T	49,0	56,1	61,1	65,7	70,2	74,2	78,6	82,7	86,6	90,1	94,8°
P	109,5	155	195	239,5	294	349	416,5	488	569	647	768

40,48 % de phénol.

T	48,6	56,3	61,0	65,3	70,0	74,7	79,4	83,0	86,8	90,0	92,7	95,7°
P	99,5	145,5	181	219	270	332	402,5	464	538	606,5	671	748

49,28 % de phénol.

T	49,4	56,5	62,2	66,1	70,1	74,8	78,9	84,1	87,9	92,0	95,2°
P	99	140	184	218	262	321	382	467	540	630	709

62,67 % de phénol.

T	49,1	56,4	61,5	66,6	71,1	75,0	79,5	83,7	87,7	91,5	95,6°
P	94	133	169	212	261	308	369	436	510	590	685,5

70,15 % de phénol.

T	48,8	56,4	62,3	68,6	73,5	78,9	84,1	88,0	92,0	95,9°
P	89	129	171	225	280	350	430	500	580	670

74,25 % de phénol.

T	49,1	56,0	61,1	66,3	70,3	74,8	80,1	84,2	88,3	92,0	95,8°
P	89	124	157	199	238	289	358	421	492	564,5	650

80,76 % de phénol.

T	49,9	56,8	63,2	69,4	74,1	78,2	82,1	86,0	89,6	91,9	94,6	96,0°
P	87,5	121	162	213	262	310,5	361	420	481	524	578	608

Tableau 8.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 84,4 : 15,6.

0 % de phénol.

T	35,7	40,0	45,2	49,6	54,1	57,85	62,0	65,7	68,9	71,45	74,3°
P	155	189	240	290,5	351	410	481	554	626,5	690,5	761

1,39 % de phénol.

T	37,2	43,9	49,9	54,3	57,85	62,1	66,1	69,1	71,9	75,6°
P	157	214	279	337	390	460	536	600,5	669,5	762,5

3,03 % de phénol.

T	36,2	42,6	46,8	51,0	56,2	60,7	64,4	68,0	70,2	73,2	77,0°
P	113	192	232	278	346	414	480	550	600	672	766

6,14 % de phénol.

T	36,0	43,6	50,2	56,0	60,9	66,1	69,9	72,95	75,5	78,7°
P	129	183	242,5	311	381	468	544	610	671	751

9,63 % de phénol.

T	32,6	37,6	43,1	48,2	54,1	55,6	58,2	62,2	64,3	67,4	70,5°
P	101	128	161	206	264,5	281	314	368	400	452,5	510

T	73,9	77,4	81,0°
P	582	660	752

14,3 % de phénol.

T	39,7	47,0	51,5	56,4	61,7	66,8	70,3	74,3	77,6	80,7	84,2°
P	129	174	212	261	327	400	460	540	612	684	770

19,81 % de phénol.

T	40,7	47,3	53,4	58,0	62,5	66,2	70,1	73,5	76,8	79,8	82,8	86,2°
P	110	152	202	247	297,5	348	410	470	530	593,5	661,5	749

29,74 % de phénol.

T	40,8	48,8	56,2	62,3	67,6	72,2	76,9	81,2	84,6	87,3	89,7°
P	97	136	191	250	315	382,5	462	545	620	685,5	750

38,81 % de phénol.

T	44,4	51,25	56,6	63,0	68,0	73,3	78,3	82,1	85,3	88,7	92,5°
P	96,5	134	172	230	286	362	441	511	579	658	755

49,6 % de phénol.

T	47,2	53,3	58,6	64,3	69,0	74,1	78,2	82,2	87,1	90,7	95,0°
P	100	132	171,5	221	272,5	340,5	403	471	572	652	763,5

60,13 % de phénol.

T	49,1	53,45	58,8	63,8	68,9	73,9	79,2	83,7	88,8	92,7	96,7°
P	102	125	161	202	253	315	392	469	569	660	761

66,98 % de phénol.

T	50,2	56,5	63,0	68,1	73,15	78,4	83,6	87,8	92,0	96,1°
P	102	137	186	233	292	362,5	445	524,5	614	713

74,88 % de phénol.

T	49,6	56,5	62,6	68,2	72,1	77,0	81,4	85,6	88,9	91,8	94,15°
P	93	130	171	220	261,5	321	382,5	451	511	567	619

83,0 % de phénol.

T	50,2	58,1	63,2	68,6	74,0	79,2	83,2	87,35	90,7	94,3	96,7°
P	86	121	155,5	197	250	310	362	424	481	548	600

Tableau 9.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 77,48 : 22,52.

3,08 % de phénol.

T	30,7	38,1	44,4	50,4	56,1	61,9	66,1	69,6	73,2°
P	129	185	246	318	401	504	588	673	767

8,38 % de phénol.

T	33,8	38,5	44,3	49,8	54,2	61,1	65,1	68,9	71,4	74,0	76,9°
P	130,5	164	213	272	326	427	494,5	574	633	696,5	766

13,95 % de phénol.

T	32,1	37,4	42,1	48,2	52,8	58,2	62,5	66,6	70,2	73,4	76,4	79,5°
P	107	138	170	222,5	272	340	402	471,5	542,5	612	681	759,5

20,01 % de phénol.

T	34,9	40,5	45,0	49,4	56,5	61,6	65,5	68,4	71,2	74,3	76,7	79,1	82,2°
P	103	134	166	203	276,5	340	395	444	500	562	613	671	747

24,38 % de phénol.

T	37,9	43,7	48,8	53,5	58,2	63,1	68,0	71,9	75,3	78,4	81,8	84,6°
P	109	141	180,5	222	271	332	403	474,5	545	607	686	761

29,72 % de phénol.

T	40,0	45,5	50,4	56,3	61,4	65,4	68,9	73,1	75,9	78,8	82,7	86,6°
P	106	136,5	172,5	224	281	331	382,5	454	507	567	649,5	748

35,95 % de phénol.

T	41,8	46,4	51,4	55,5	59,3	64,2	68,0	71,4	75,0	78,4	82,5	84,7	89,1°
P	101,5	128	161	195,5	230	282	331	384	447	510	594,5	645	756,5

41,69 % de phénol.

T	44,0	49,9	57,0	61,6	67,2	71,8	76,2	80,7	84,0	86,8	89,4	91,3°
P	104	138	190	234,5	299	365	435,5	519	589,5	654	720	770

49,51 % de phénol.

T	46,2	50,0	55,9	61,1	65,8	70,2	74,7	78,8	82,3	85,3	88,3	90,7	93,1°
P	101	123	163	208,5	256	311	378	445	511	572,5	640	699	761

59,49 % de phénol.

T	48,3	53,0	57,4	62,0	66,5	72,0	75,7	79,8	83,0	86,2	90,0	95,1°
P	104	131	161	198	242	310	361	427	482	546	630	758

69,29 % de phénol.

T	48,9	54,2	58,4	64,4	70,3	75,2	80,7	85,0	89,2	92,1	94,7	97,8°
P	98	126	153	202	263	324	404	478	560	623	687	766

79,68 % de phénol.

T	52,7	58,2	63,3	68,4	73,5	79,2	84,7	88,9	92,2	94,8	97,2°
P	102	132	167	209	263	332	412	482	544	598	651

Tableau 10.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 68,18 : 31,82.

4,10 % de phénol.

T	29,4	35,35	39,8	44,9	49,4	54,2	57,9	61,0	63,8	66,8	69,5°
P	148,5	193	236	293	351	426,5	492,5	553	613,5	684	755

7,86 % de phénol.

T	29,8	36,7	41,8	45,9	51,6	55,9	61,1	65,2	68,25	70,2	72,4°
P	135	186	234	278	353	419,5	510,5	593,5	663	714,5	772

13,36 % de phénol.

T	30,0	37,2	43,8	49,4	55,8	61,6	66,2	68,6	72,1	75,2°
P	120	167	224	283	368	460,5	550	601	680,5	764

20,13 % de phénol.

T	35,2	40,6	46,5	52,3	57,7	62,4	67,05	71,0	74,9	78,6°
P	134	168	220	282	349	419,5	499	580	671	762

24,77 % de phénol.

T	42,6	47,8	51,5	56,3	61,8	67,4	71,5	76,3	78,7	81,8°
P	164	207,5	245	300	373,5	465	549	648	707	761

29,99 % de phénol.

T	41,3	49,2	55,75	60,9	64,9	70,2	71,8	73,7	76,7	80,4	83,1°
P	147	200	265	327	385	476	505,5	542	605	693,5	761

34,1 % de phénol.

T	39,4	45,2	50,0	56,5	62,4	67,4	72,0	75,0	78,3	80,5	82,6	85,0°
P	120	154	190,5	251,5	321	392,5	472	531,5	603	652,5	702	766

39,29 % de phénol.

T	35,9	40,3	47,3	55,2	61,1	65,7	70,4	75,6	80,15	83,3	85,5	87,7°
P	89	105,5	148	212	274	330,5	402	494	587,5	661	714	772

40,93 % de phénol.

T	42,1	48,9	55,2	61,7	68,0	74,1	78,9	83,3	87,5°
P	112	153,5	205,5	272	352,5	453,5	550,5	644	755

45,57 % de phénol.

T	42,1	47,6	52,5	57,1	61,7	67,3	70,8	74,7	78,8	82,6	84,8	87,2	89,5°
P	103	134	169	208	255	324	378	441,5	517,5	595	650	708	768

51,48 % de phénol.

T	45,5	51,2	56,3	62,4	67,4	71,7	75,9	79,75	83,2	86,4	88,8	91,1°
P	111	145	185	243	300	362	431	501	572	641,5	703	764

57,64 % de phénol.

T	43,0	49,2	55,4	61,4	66,9	70,9	74,9	78,1	82,1	85,6	88,9	93,05°
P	89	120	162	213,5	272	323	382	434	507	579,5	656	762,5

62,96 % de phénol.

T	47,2	52,6	58,4	63,8	70,0	74,6	79,0	83,4	86,9	89,5	92,0	94,0°
P	103	133	174	223	293,5	356	424	502	573	633	693,5	746

71,06 % de phénol.

T	45,9	51,3	56,1	61,3	65,9	71,8	76,8	81,3	86,6	90,3	92,6	95,6°
P	85,5	110	138,5	177	217	282	347,5	414	507	582,5	634	706

79,24 % de phénol.

T	54,4	58,3	63,4	69,0	83,5	88,8	91,4	94,2	96,1°
P	111	135	168	216	391,5	479	526	583,5	625

79,77 % de phénol.

T	53,3	59,0	64,0	68,4	74,1	79,1	83,7	87,9	92,15°
P	106	138,5	173	210	270,5	331	394,5	462	540

Tableau 11.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 49,83 : 50,17.

3,23 % de phénol.

T	29,8	34,9	39,8	44,0	47,95	52,4	55,2	58,1	60,9	64,2°
P	195	244	300	354,5	415	492	546	607	670	750

7,73 % de phénol.

T	30,95	36,0	40,5	45,4	50,2	53,1	56,55	59,5	61,8	63,9	66,4°
P	187	233,5	282	343,5	415,5	464,5	530	591	640	690	751

13,32 % de phénol.

T	32,6	38,0	43,0	48,0	52,6	56,5	59,9	63,1	66,1	69,1°
P	180	227,5	281,5	345	413	479,5	543	611	679	755

19,86 % de phénol.

T	34,6	40,2	45,2	49,9	54,15	58,0	62,3	65,0	67,9	70,1	72,5°
P	173	220,5	273	330	390	453	531	586,5	650,5	706	768

26,35 % de phénol.

T	35,9	41,1	46,15	50,5	54,9	58,7	62,9	66,0	68,9	71,8	75,5°
P	160	200	248	296	352,5	410	480,5	539	600	670	760,5

34,42 % de phénol.

T	36,4	43,0	48,45	53,6	57,45	61,6	64,7	67,8	70,8	73,5	75,8	78,2°
P	139	187	236	292	341	401	450	505	568	629	682,5	743

38,72 % de phénol.

T	39,0	45,5	49,8	53,7	57,8	62,1	66,0	69,6	73,4	77,4	81,2°
P	145	190	230	270	319,5	379	440	504,5	585	676	772

45,95 % de phénol.

T	39,7	45,6	51,2	56,7	61,3	65,8	69,5	74,1	77,1	79,7	83,9°
P	125	163	209,5	265	492,5	382	443	531	594	652	756

56,53 % de phénol.

T	45,0	51,5	56,8	61,8	65,9	69,8	74,0	77,8	80,9	83,8	86,8	89,0°
P	125	168,5	214,5	266	316	372,5	442	510	573	636	708	763,5

66,76 % de phénol.

T	49,3	55,3	59,3	64,25	69,2	73,8	78,1	82,3	86,3	90,0	93,7°
P	124	164	197	242	300	364	430,5	504	585	669	758

74,85 % de phénol.

T	49,6	55,0	60,5	65,2	69,8	75,3	80,6	85,3	90,8	94,3°
P	102,5	133	170	209	255,5	320	395	473	576	653

84,23 % de phénol.

T	51,6	57,4	63,4	68,6	74,7	80,3	85,3	90,7	94,9°
P	83	109	141	176	228	284,5	345	418,5	487

Tableau 12.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 32,95 : 67,05.

10,22 % de phénol.

T	28,1	36,3	41,3	46,4	50,1	54,2	57,3	60,1	62,2	64,4°
P	183	260	320,5	392	452	526,5	590,5	650,5	702	754

20,37 % de phénol.

T	31,7	37,3	42,2	46,2	50,2	54,1	58,2	62,1	65,2	68,1°
P	183	232	284,5	335	391	455	530	611	680	751

30,35 % de phénol.

T	36,1	41,6	46,4	50,5	55,0	59,15	64,5	67,1	69,7	72,3°
P	183,5	233	284,5	336	401	470	571	627	691	756

40,24 % de phénol.

T	39,0	48,1	57,0	64,0	68,2	71,0	74,0	76,9°
P	170,5	252	361,5	472	552	616,5	685	755

40,88 % de phénol.

T	40,4	45,6	50,5	55,1	60,0
P	178	224	275	331	402

49,12 % de phénol.

T	39,9	45,5	50,2	55,4	60,3	64,4	68,5	71,7	75,6	78,2	81,4°
P	146	184,5	226,5	282,5	343	403	471	535	619	679	756

63,12 % de phénol.

T	42,7	49,2	56,2	62,5	68,1	72,3	76,6	80,3	84,5	87,2	90,0°
P	110	150	205	268	336	401	470	540	625	689	756

75,49 % de phénol.

T	50,0	57,8	65,3	71,2	77,1	82,6	87,8	91,5	94,5°
P	103,5	149	204,5	262	331	407	491	558,5	621

82,29 % de phénol.

T	50,0	56,8	62,6	68,5	74,2	78,4	82,3	86,2	90,3	95,3°
P	76	103	133	172	218,5	258	299,5	346	402,5	481

Tableau 13.

Tensions de vapeur de mélanges ternaires où le rapport eau : acétone = 17,06 : 82,94.

0 % de phénol.

T	28,9	34,5	40,2	45,3	48,6	51,2	54,2	56,6	59,7°
P	236	298,5	376	457	518	570	635	693	770

6,02 % de phénol.

T	26,6	33,4	38,4	42,1	46,3	50,6	54,5	57,2	61,0°
P	202	270	332	384	401	530	611	674,5	766

12,96 % de phénol.

T	27,8	33,6	38,2	43,4	47,2	50,3	53,3	56,2	58,8	62,1°
P	198,5	254	307	378	437,5	492	550	610	670	747

21,76 % de phénol.

T	30,7	35,6	40,5	45,4	50,2	53,5	56,6	59,8	62,9	65,7°
P	200	247	303	368	442	500,5	561,5	627,5	700,5	769

29,93 % de phénol.

T	33,3	40,2	45,0	50,2	54,3	57,9	61,5	63,8	65,9	68,4°
P	199	265	322	395,5	460,5	528	600	649	699	759

43,22 % de phénol.

T	39,3	46,3	51,9	57,1	61,4	65,3	68,3	70,8	74,5°
P	200	263	329	401	470,5	541	602	661	751

50,35 % de phénol.

T	44,0	49,6	55,6	60,4	64,0	67,6	71,6	74,5	77,1	79,7°
P	198,5	251	320	384,5	440	501	583	646	707	770

60,82 % de phénol.

T	41,6	47,6	53,0	58,5	63,4	69,3	74,5	79,3	83,7	87,8°
P	130	168	210	262	319	400	485	571	662	758

66,25 % de phénol.

T	48,8	56,6	63,1	68,5	74,5	80,2	85,0	88,8	93,6°
P	143	199	262	321	401	492	580	661	770

73,58 % de phénol.

T	49,9	58,2	63,9	69,5	74,6	80,6	85,3	89,2	93,1	96,4°
P	105	152,5	192	239	294,5	368	434	497	568	631

79,41 % de phénol.

T	57,5	66,8	73,2	80,0	85,3	90,1	95,9°
P	107	158	205	264	322	382	468

Tableau 14.

Tensions de vapeur dans le système binaire: phénol-acétone.

10,74 % de phénol.

T	24,0	30,5	35,0	39,7	43,9	46,5	49,4	52,2	55,2	58,7°
P	204	267	321	386,5	453	499	554,5	614	680	765

20,32 % de phénol.

T	26,2	31,5	36,2	40,0	45,05	49,8	53,8	56,7	58,8	61,4°
P	201	252,5	306	354	429	510	587	650	700	760

31,13 % de phénol.

T	29,2	35,3	40,0	45,0	50,15	53,7	57,7	60,6	63,0	66,0°
P	199	256,5	308	373	450	509	586	645	700	767

40,20 % de phénol.

T	33,1	40,0	45,4	50,2	55,7	60,4	64,1	67,4	70,6°
P	197,5	258	318	380	461	542	611	681	757

50,17 % de phénol.

T	39,5	45,1	50,5	55,2	60,1	64,1	68,1	71,8	75,9	79,3°
P	195	241,5	296	350	415	474	540	611	696	768

59,07 % de phénol.

T	48,0	54,4	59,2	65,5	70,2	75,2	80,0	83,9°
P	191	243	290	361	425	499,5	580	651

65,55 % de phénol.

T	49,3	57,3	65,3	71,7	78,3	83,9	89,0	93,7°
P	144	197	264	330	409	489	560	653

73,30 % de phénol.

T	55,0	63,0	67,8	68,3	75,4	80,0	84,9	90,1	93,9°
P	113	152	176,5	181	231	270	321	380	430

	79,09 % de phénol.							90,0 % de phénol.			
T	63,1	67,6	75,4	80,0	84,6	89,6	94,0	88,0	89,9	92,0	94,0°
P	97	113	150	174,5	203	241	280	80	88,5	98	108,5

Chacun des tableaux précédents peut être représenté graphiquement de la manière connue. On a besoin d'une figure pour chacun des huit tableaux, mais, comme toutes les figures se ressemblent, je me contenterai de donner la représentation schématique et la description d'une seule. Prenons p. ex. le tableau 8. On voit que dans ces liquides le rapport de l'eau à l'acétone est 84,4 : 15,6 et que j'ai déterminé les tensions de vapeur de liquides qui contiennent 0, 1,39, 3,03, 6,14, 9,63, 14,3, 19,81, 29,74, 38,81, 49,6, 60,13, 66,98, 74,88 et 83,0 % de phénol en tout. La fig. 3 représente schématiquement

ces déterminations. J'ai porté les températures sur l'axe horizontal et les tensions de vapeur sur l'axe vertical. Considérons d'abord le mélange binaire: eau-acétone, donné sous 0 % de phénol au tableau 8. Dans la fig. 3, les tensions de vapeur de ce liquide aux diverses températures sont représentées par la courbe 0. La courbe avec l'indication 1,39 donne aux diverses températures la tension de vapeur d'un liquide qui contient 1,39 % de phénol, et dans lequel le rapport eau-acétone est évidemment de nouveau 84,4 : 15,6. On voit qu'à chaque série du tableau 8 correspond une courbe de la fig. 3. Cette figure fait voir plus clairement que le tableau 8 qu'à température constante la tension de vapeur d'un liquide diminue à mesure que ce liquide contient plus de phénol.

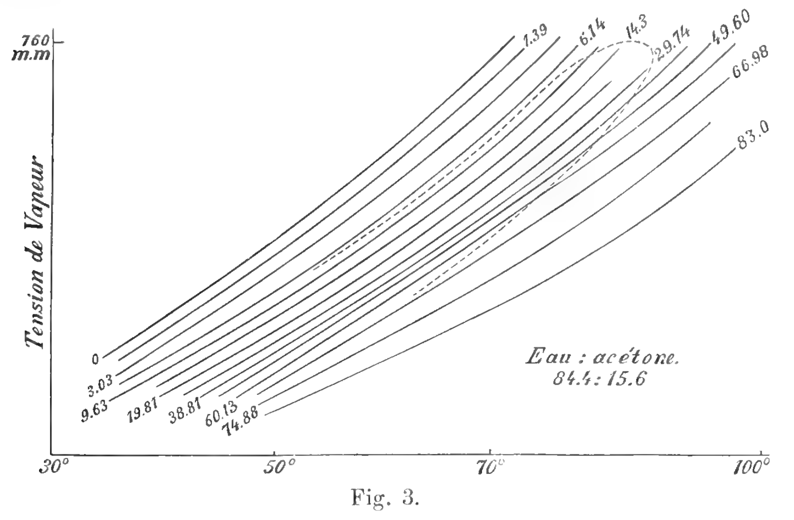


Fig. 3.

J'ai donné à la droite b—Ph de la fig. 2 une position telle que tous ses points sont extérieurs à la courbe binodale, de sorte qu'il ne se produit nulle part de séparation en couches. Mais, à mesure que la température s'abaisse, le champ hétérogène s'étend, de sorte que des liquides qui ont homogènes à des températures élevées doivent se séparer en deux couches par abaissement de température.

Prenons p. ex. un liquide pour lequel le rapport eau : acétone = 8,44 : 15,6 et qui contient 9,63 % de phénol (tableau 8). D'après le tableau il a à 32,6° une tension de vapeur de 101 mm. Ce liquide s'est toutefois séparé en deux couches, de sorte que cette tension n'appartient pas à ce liquide même, mais aux deux couches qui ont pris naissance. Si l'on

suppose pour un moment que la fig. 2 ait été dessinée pour 32,6° et que k_1 soit le point représentatif du liquide, je n'ai pas déterminé la tension de vapeur du liquide k_1, mais celle des deux liquides conjugués a_1 et a_2.

J'ai déterminé ensuite la tension de vapeur à 37,6°. Le champ hétérogène est devenu un peu plus petit; k_1 est toutefois encore intérieur à la courbe binodale, de sorte que je n'ai de nouveau pas déterminé la tension de vapeur du liquide k_1, mais celle des deux couches dans lesquelles il s'est scindé; ces couches ont évidemment une toute autre composition qu'à 32,6°. Tel est encore le cas aux températures suivantes; ce n'est qu'à ± 75° que le liquide est homogène, de sorte que seules les déterminations à 77,4° et 81,0° donnent des tensions de vapeur d'un liquide homogène.

Si l'on prend un liquide qui ne contient que 6,14% de phénol, il se sépare en deux couches au-dessous de ± 55°; au-dessus de cette température il est homogène. Les liquides qui contiennent 1,39 et 3,03 % de phénol sont homogènes à toutes les températures auxquelles j'ai déterminé leurs tensions de vapeur.

Dans la fig. 3, la courbe pointillée représente schématiquement la limite entre les liquides homogènes et ceux qui se séparent en deux couches. Aux points où elles coupent la courbe pointillée, les courbes de tension de vapeur doivent donc présenter une discontinuité; pratiquement cette discontinuité est pourtant si faible que je n'ai pas pu l'observer. A chacun des tableaux précédents 7—14 correspond une figure; la fig. 3 est une d'entr'elles. Afin de pouvoir faire des interpolations entre les déterminations à d'autres températures et à d'autres pressions, j'ai dessiné ces 8 figures sur du papier à millimètres, en donnant à 1 mm. la valeur de 0,2° et 2 mm. de mercure.

Le tableau 14 donne les tensions de vapeur dans le système binaire phénol-acétone. Il est possible que les deux composantes n'étaient pas absolument exemptes d'eau. Si tel a été le cas j'ai eu affaire à des liquides ternaires, très voisins dans tous les cas du côté phénol-acétone.

Considérons à présent la tension de vapeur des liquides comme une fonction de la teneur en phénol. Prenons la fig. 3 et choisissons une certaine température, p. ex. 50°. Au point qui représente la température 50° j'élève une perpendiculaire, et je détermine ses points d'intersection avec les diverses courbes. J'obtiens ainsi à 50° les tensions de vapeur de liquides qui contiennent diverses quantités de phénol, mais

où la proportion eau-acétone est toujours 84,4 : 15,6. Pour un liquide qui contient 83,0 % de phénol p. ex., je trouve une tension de vapeur de 85 mm.; si le liquide ne contient que 19,6 % de phénol la tension est déjà de 113 mm.; quand la teneur en phénol est descendue à 6,14 % la tension s'est déjà élevée jusqu'à 240 mm., et quand le liquide ne contient plus que de l'eau et de l'acétone la tension est 296 mm. Les tableaux suivants 15—22 contiennent les tensions de vapeur à diverses températures, savoir 50, 56,5, 68 et 75°, des huit mélanges d'eau et d'acétone soumis à l'expérience.

Tableau 15.

E : *Ac* = 91,96 : 8,04

% *Ph*	50°	56,5°	68°	75°
0	209	278	447	589
1,22	203	271	433	572
2,41	196	262	422	555
5,93	175	236	383	508
10,02	161	216	353	470
15,19	144	193	319	424
19,81	132	180	298	401
29,93	115	158	266	361
40,48	106	147	247	336
49,28	102	140	238	324
62,67	98	135	226	308
70,15	95	130	220	299
74,25	93	126	214	291
80,76	88	119	200	272

Tableau 16.

E : *Ac* = 84,4 : 15,6

0	296	387	606	± 780
1,39	280	369	577	747
3,03	266	350	550	714
6,14	241	318	505	658
9,63	222	292	463	604
14,30	199	262	420	553
19,81	173	232	375	497
29,74	143	193	321	428
38,81	127	171	286	388
49,60	113	155	260	353
60,13	106	144	243	330
66,98	101	137	232	315
74,88	95	130	218	295
83,00	85	115	192	260

Tableau 17.

E : *Ac* = 77,48 : 22,52

% *Ph*	50°	56,5°	68°	75°
0	344	446	687	± 960
3,08	312	408	633	± 820
8,38	274	359	554	720
13,95	241	318	498	648
20,01	208	277	436	578
24,38	190	253	403	538
29,72	169	226	368	489
35,95	150	205	331	447
41,69	139	186	310	414
49,51	122	167	282	382
59,49	113	155	259	350
69,29	103	140	237	321
79,68	± 90	122	206	281

Tableau 18.

E : *Ac* = 68,18 : 31,82

0	405	524	± 800	—
4,10	360	468	716	± 910
7,86	330	428	656	± 850
13,36	291	379	586	759
20,13	256	335	518	673
24,77	229	302	476	620
29,99	207	274	434	567
34,13	190,5	251,5	401	531,5
39,29	169	224	364	483
40,93	163	218	352,5	472
45,57	150	202	334	445
51,48	136	186 +	308	415
57,64	124	170	285	384
62,96	118	160	268	362
71,06	104	141	237	322
79,77	± 90	123	207	281

Tableau 19.

$E : Ac = 49{,}83 : 50{,}17$

% Ph	50°	56,5°	68°	75°
0	475	605	—	—
3,23	418	574	± 854	—
7,73	412	530	± 796	—
13,32	373	479,5	728	—
19,86	331	428	653	—
26,35	289	376	581	749
34,42	251	329	510	663
38,72	231	303	475	621
45,95	200	263	418	551
56,53	157	212	345	460
66,76	128	174	286	383
74,85	104	142	236	317
84,23	± 86	104	171	231

Tableau 20.

$E : Ac = 32{,}95 : 67{,}05$

0	511	648	—	—
10,22	450	574	—	—
20,37	387	498	750	—
30,35	330	426	650	± 830
40,24	273	355	547	708
49,12	224	295	462	606
63,12	115	207	335	442
75,49	103,5	141	229	306
82,29	76	102	168	226

Tableau 21.

$E : Ac = 17{,}06 : 82{,}94$

% Ph	50°	56,5°	68°	75°
0	545	691	—	—
6,02	518	658	—	—
12,96	487	619	—	—
21,76	439	561	—	—
29,93	393	501	751	—
43,22	305	393	597	± 765
50,35	255	332	510	658
60,82	185	242	382	493
66,25	151	198	315	409
73,58	106	142	226	300
79,41	± 82	± 103	166	220

Tableau 22.

Système binaire : phénol — acétone.

0	605	760	—	—
10,74	567	713	—	—
20,32	514	647	—	—
31,13	447	562	± 794	—
40,20	377	475	695	—
50,17	290	367	538	678
59,07	206	263	394	497
65,55	149	192	291	369
73,30	± 96	120	179	227
79,09	—	—	114	148

Les tableaux précédents 15 à 22 permettent de trouver la tension de vapeur en fonction de la teneur en phénol pour chacune des quatre températures 50, 56,5, 68 et 75°. Prenons comme exemple la figure schématique 4, qui se rapporte à 56,5°. La teneur en phénol est portée sur l'axe horizontal, la tension sur l'axe vertical. La courbe affectée du chiffre 0 est celle du système binaire eau-phénol. Elle a été déterminée antérieurement [1]); elle présente un maximum de tension de vapeur, notamment quand le liquide contient ± 5,5 % de phénol. Les deux points a_1 et a_2 donnent la tension de vapeur des deux couches liquides qui peuvent être en équilibre l'une avec l'autre à cette température. Ces deux points sont donc situés sur une même droite horizontale. Ils représentent des liquides qui contiennent 14,5 et 60 % de phénol. La courbe

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 351, 1901. (J'ai donné alors 56,3° au lieu de 56,5°).

se termine d'un côté en un point où le liquide contient 0 % de phénol; ce point donne donc la tension de vapeur de l'eau pure; de l'autre côté elle se termine en un point R où le liquide ne contient que du phénol pur. Je n'ai pas déterminé la tension en ce point; elle doit être certainement très petite puisqu'à 77° la tension de vapeur du phénol n'est encore que de 12 mm. Prenons maintenant la courbe affectée de 8,04. Au lieu de tensions de vapeur de solutions aqueuses de phénol, elle donne les tensions de solutions de phénol dans des mélanges d'eau et d'acétone où le rapport eau-acétone est 91,96 : 8,04. Cette courbe se termine d'un côté en un point où le liquide contient 0 % de phénol, et où la tension de vapeur est donc celle d'un mélange d'eau et d'acétone qui contient 8,04 % d'acétone; elle se termine de l'autre côté en un point où le liquide contient 100 % de phénol, c. à d. au point R qui donne la tension de vapeur du phénol pur. En rapport avec le tableau 15, elle n'a été dessinée que jusqu'à 80,70 % de phénol. Toutes les solutions de cette courbe ne sont pas homogènes; seules celles qui contiennent moins de ± 6 % ou plus de ± 63 % de phénol sont homogènes; celles qui contiennent plus de 6 % et moins de 63 % de phénol se séparent en deux couches. La courbe se compose donc de trois parties; la partie à gauche de b_1 et celle à droite de b_2 représentent des liquides homogènes, la partie $b_1 b_2$ contient des mélanges qui se scindent en deux couches. Cette scission ne donne toutefois pas naissance aux deux couches b_1 et b_2; chaque point de la portion $b_1 b_2$ donne un complexe qui se sépare en deux liquides déterminés de la courbe binodale de 56,5°, de sorte qu'à chaque point de la portion $b_1 b_2$ correspondent deux points de la courbe binodale. J'y reviendrai d'ailleurs.

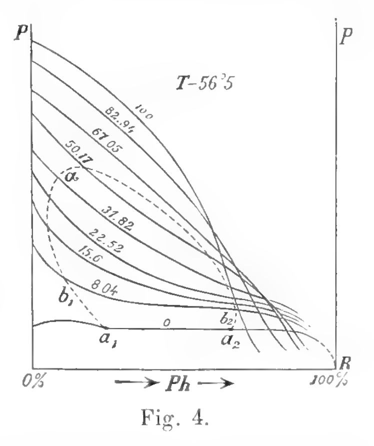


Fig. 4.

La fig. 4 contient encore d'autres courbes dont l'allure peut être déterminée à l'aide des tableaux précédents; ce sont: la courbe 15,6 construite à l'aide du tableau 16, la courbe 22,52 (tableau 17), la courbe 31,82 (tableau 18), la courbe 50,17 (tableau 19), la courbe 67,05 (tableau 20), la courbe 82,94 (tableau 21) et la courbe 100 (tableau 22).

De même que les courbes 0 et 8,04, les courbes 15,6, 22,52, 31,82 et 50,17 se composent de trois parties; les trois autres courbes ne contiennent que des liquides homogènes. Si l'on mène une courbe par les points où les parties d'une même courbe de tension passent l'une dans l'autre, on obtient une courbe comme celle représentée par la ligne pointillée $a_1 b_1 x b_2 a_2$. Cette courbe forme la limite entre les champs homogène et hétérogène. En dehors de cette courbe les liquides restent homogènes, à l'intérieur il y a séparation en couches. Cette courbe correspond à la courbe binodale pour 56,5° (fig. 2); mais, tandis que la fig. 2 ne fait connaître que les compositions des liquides conjugués, la fig. 4 nous apprend en même temps la tension de vapeur. Le point L_a de la fig. 2 correspond à a_1 de la fig. 4; le point L_{ph} (fig. 2) à a_2 (fig. 4). Dans les deux figures le point x représente le liquide critique. D'après la fig. 4, la pression critique est un peu plus grande que 380 mm. Si l'on prend deux liquides conjugués, il va de soi qu'ils ont même tension de vapeur. Menons dans la fig. 4 une ligne horizontale; elle coupe la courbe pointillée en deux points qui correspondent à une même tension de vapeur. La teneur en phénol des deux couches se déduit donc de la situation des deux points. On voit aussi que chaque liquide de la courbe $b_1 b_2$ doit se séparer en deux couches, dont les compositions et la tension de vapeur varient avec la position du point sur $b_1 b_2$. Nous verrons tantôt comment nous pouvons nous servir de la fig. 4 pour en déduire une représentation dans le triangle.

La courbe 0 présente un maximum de tension de vapeur, mais ce maximum a déjà disparu dans la courbe 8,04. Si l'on ajoute donc du phénol à de l'eau pure, la température restant 56,5°, la tension de vapeur commence par augmenter jusqu'à ce que la solution contienne ± 5,5 % de phénol; par une nouvelle addition de phénol la tension diminue. Mais, si l'on part d'une solution aqueuse d'acétone contenant 8,04 % d'acétone et que l'on y ajoute du phénol, on reconnaît à la courbe 8,04 que la tension de vapeur diminue continuellement. Entre les deux courbes 0 et 8,04 il doit donc exister des formes de transition. Quand nous parlerons de la représentation dans le triangle, nous considérerons ces formes de transition, et d'autres encore, de plus près, et nous en donnerons des exemples.

La courbe 0 donne les tensions de vapeur des liquides binaires eau-phénol, la courbe 100 celles du système binaire acétone-phénol. On voit que ces deux courbes se coupent en un point qui correspond à ± 73%

de phénol. De la situation relative de ces deux courbes il suit que, quand deux solutions de phénol, l'une dans l'eau, l'autre dans l'acétone, contiennent la même proportion en poids de phénol, la tension de vapeur de la solution aqueuse est plus petite que celle de la solution acétonique, aussi longtemps que la proportion de phénol est inférieure à 73 %. Si la teneur en phénol est plus forte, c'est la solution aqueuse qui possède la plus grande tension de vapeur.

Si l'on prend des mélanges eau-phénol et acétone-phénol contenant tous deux 73% de phénol, ils ont tous deux la même tension de vapeur, savoir ± 123 mm. On voit maintenant sur la fig. que les deux courbes 82,94 et 100 se coupent en un point qui correspond à ± 61% de phénol. Il suit de là qu'une solution à 61 % de phénol et 39 % d'acétone présente, à 56°,5, la même tension de vapeur qu'une solution formée de 61% de phénol et 39% d'un mélange d'eau et d'acétone où le rapport eau : acétone est 17,06 : 82,94. On voit ainsi que l'on peut remplacer dans la solution acétonique de phénol une partie déterminée d'acétone par le même poids d'eau, sans que la tension de vapeur soit modifiée. A propos de la représentation dans le triangle, je reviendrai sur ce phénomène et d'autres encore.

Dans la fig. 4 j'ai considéré les tensions de vapeur des divers mélanges comme fonctions de la teneur en phénol à la température constante de 56°,5. On peut également considérer la pression comme constante et représenter les points d'ébullition sous cette pression en fonction de la quantité de phénol. De la même manière que j'ai déduit les tableaux précédents 15 à 22, j'ai cherché maintenant les points d'ébullition pour des pressions de 200, 380, 600 et 760 mm. On les trouve dans les tableaux suivants 23 à 30.

Points d'ébullition de mélanges ternaires.

Tableau 23.

E: *Ac* = 91,96 : 8,04.

% *Ph*	200	380	600	760mm
0	49,0°	64,0°	75,5°	82,1°
1,22	49,7	64,7	76,3	83,0
2,41	50,5	65,5	77,1	84,2
5,93	52,8	67,7	79,5	86,2
10,02	54,7	69,7	81,4	88,0
15,19	57,2	72,2	84,0	90,5
19,81	58,9	73,7	85,3	92,0
29,93	61,6	76,2	88,0	94,4
40,48	63,2	78,0	89,7	96,0
49,28	64,1	78,8	90,6	97,1
62,67	65,3	80,2	92,0	98,4
70,15	66,0	81,0	92,9	—
74,25	66,4	81,6	93,6	—
80,76	68,0	83,4	95,6	—

Tableau 24.

E: *Ac* = 84,4 : 15,6.

% *Ph*	200	380	600	760 mm
0	41,2°	56,0°	67,7°	74,2
1,39	42,4	57,2	69,1	75,4

$^0/_0$ *Pb*	200	380	600	760 mm
3,03	43,5	58,6	70,2	76,7
6,14	45,6	60,9	72,5	79,0
9,63	47,6	63,1	74,8	81,2
14,30	50,2	65,5	77,0	83,8
19,81	53,1	68,3	80,0	86,5
29,74	57,2	72,0	83,7	90,0
38,81	59,9	74,5	86,2	92,7
49,60	62,0	76,8	88,4	94,8
60,13	63,6	78,4	90,2	96,6
66,98	64,6	79,5	91,4	97,9
74,88	66,1	81,2	93,3	-
83,00	69,0	84,5	96,7	-

Tableau 25.

E : *Ac* = 77,48 : 22,52.

0	38,0°	52,4°	64,2°	69,2°
3,08	39,8	54,6	66,6	72,9
8,38	42,9	58,1	70,0	76,6
13,95	45,8	61,0	72,9	79,5
20,01	49,0	64,5	76,0	82,7
24,38	51,0	66,4	78,0	84,7
29,72	53,6	68,8	80,4	87,0
35,95	55,9	71,1	82,8	89,2
41,69	58,2	72,8	84,5	91,0
49,51	60,2	74,85	86,5	93,1
59,49	62,2	76,9	88,6	95,2
69,29	64,2	79,0	91,0	97,5
79,68	67,4	82,6	94,9	-

Tableau 26.

E : *Ac* = 68,18 : 31,82.

0	33,3°	48,2°	60,3°	66,6°
4,10	36,2	51,2	63,2	69,7
7,86	38,3	53,5	65,5	71,8
13,36	41,2	56,6	68,5	75,1
20,13	44,4	59,8	71,9	78,4
24,77	47,0	62,2	74,0	80,7
29,99	49,2	64,6	76,4	83,0
34,13	51,1	66,6	78.2	84,7
39,29	53,7	69,1	80,7	87,3
40,93	54,5	69,7	81,3	87,7
45,57	56,2	71,0	82,8	89,1
51,48	58,0	72,8	84,4	91,0
57,64	60,0	74,7	86,5	92,8
62,96	61,4	76,2	88,2	94,5

$^0/_0$ *Pb*	200	380	600	760 mm
71,06	64,0	79,0	91,0	97,5
79,77	67,2	82,7	95,0	—

Tableau 27.

E : *Ac* = 49,83 : 50,17.

0	28,7°	44,2°	56,2°	63,2°
3,23	30,3	45,7	57,7	64,5
7,73	32,4	47,9	59,9	6,66
13,32	35,0	50,4	62,5	69,2
19,86	37,8	53,5	65,6	72,2
26,35	41,1	56,7	68,9	75,5
34,42	44,5	60,1	72,2	78,8
38,72	46,6	62,2	74,1	80,6
45,95	50,0	65,6	77,3	84,0
56,53	55,1	70,3	82,1	88,8
66,76	59,6	74,8	86,9	93,7
74,85	64,1	79,6	91,9	-
84,23	71,5	88,0		-

Tableau 28.

E : *Ac* = 32,95 : 67,05.

0	26,5	42,2	54,3	61,1°
10,22	30,3	45,6	57,7	64,6
20,37	33,8	49,4	61,5	68,4
30,35	38,0	53,6	65,9	72,4
40,24	42,7	58,2	70,3	77,0
49,12	47,3	62,8	74,7	81,5
63,12	55,7	71,2	83,3	90,2
75,49	61,7	80,7	93,5	-
82,29	72,0	88,6	—	—

Tableau 29.

E : *Ac* = 17,06 : 82,94.

0	25,0	40,5	52,5	59,2°
6,02	26,3	41,8	54,0	60,7
12,96	28,0	43,5	55,6	62,5
21,76	30,7	46,2	58,5	65,3
29,93	33,4	49,1	61,5	68,5
43,22	39,3	55,6	68,2	74,7
50,35	44,2	60,1	72,3	79,2
60,82	51,8	67,8	80,7	87,8
66,25	56,7	73,0	85,9	93,2
73,58	64,9	81,4	94,8	-
79,41	72,6	89,9	—	—

Tableau 30.

Système binaire : phénol — acétone.

% *Ph*	200	380	600	760 mm
0	22,1	37,4	49,7	56,5°
10,74	23,6	39,3	51,5	58,4
20,32	26,0	41,8	54,3	61,3
31,13	29,3	45,5	58,4	65,7
40,20	33,4	50,2	63,5	70,7
50,17	40,2	57,5	71,2	78,8
59,07	49,2	67,0	81,1	89,2
65,55	57,7	75,9	90,7	98,5
73,30	71,2	90,1	-	-
79,09	84,2	—	—	—

Les tableaux précédents permettent de représenter les points d'ébullition en fonction de la teneur en phénol, pour chacune des quatre pressions: 200, 380, 600 et 760 mm. La fig. 5 donne une représentation schématique pour une pression de 380 mm. Les teneurs en phénol sont portées sur l'axe horizontal et les points d'ébullition sur l'axe vertical. Considérons la courbe 0. Elle donne les points d'ébullition, sous une pression de 380 mm., de liquides qui contiennent 0% d'acétone, c. à d. de solutions aqueuses de phénol. Cette courbe se termine d'un côté en un point qui correspond à 0% de phénol, et qui donne donc le point d'ébullition de l'eau pure sous la pression de 380 mm., c. à d. 81,7°. Si l'on y ajoute du phénol et que l'on conserve la même pression, le point d'ébullition s'abaisse jusqu'à 81,4°, après quoi il s'élève de nouveau. De l'autre côté la courbe se termine en un point qui est le point d'ébullition du phénol pur sous une pression de 3·0 mm. Ce point, qui doit être plus haut que 100° et qui n'a pas été observé, n'a pas été représenté sur la figure.

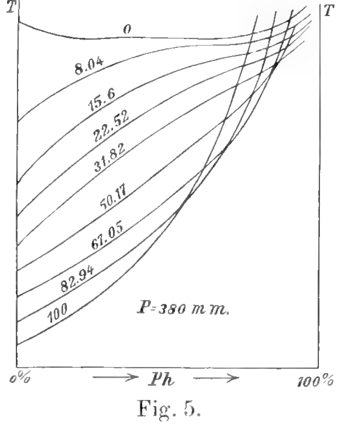


Fig. 5.

La courbe 100 représente les points d'ébullition des liquides qui ne contiennent que du phénol et de l'acétone. D'un côté elle se termine de nouveau en un point qui est le point d'ébullition de l'acétone pure sous une pression de 380 mm., donc 37,4°. Par addition de phénol ce point d'ébullition s'élève, et la courbe doit de nouveau aboutir au même point que la courbe 0. Les autres courbes donnent les points d'ébullition des liquides ternaires. C'est ainsi que la courbe 8,04 donne ceux des liquides où le rapport eau : acétone est égal à 91,96 : 8,04. Elle aboutit d'un côté au point d'ébullition, 64,0°, d'un mélange d'eau et d'acétone

qui contient 8,04% d'acétone; de l'autre côté au point d'arrêt commun des courbes 0 et 100. Ces détails sont suffisants pour faire comprendre l'allure des autres courbes de la fig. 5. Il va de soi qu'il doit y avoir des formes de transition entre les deux courbes 0 et 8,04. La courbe 0 présente notamment un minimum et est partout convexe vers le bas; ce minimum n'existe plus dans la courbe 8,04, qui est en partie concave vers le bas, en partie convexe. Je n'ai cependant pas déterminé ces formes de transition. Entre les courbes 8,04 et 100 il doit y avoir aussi des formes de transition, puisque la courbe 100, aussi loin qu'elle a été déterminée, est entièrement convexe vers le bas. Ces formes de transition, qui constituent le passage graduel de la courbe 8,04 à la courbe 100, se reconnaissent à la figure.

Ici encore les points des diverses courbes ne représentent pas tous des phases homogènes; ici aussi il y a des liquides qui se séparent en deux couches. Je ne les ai pourtant pas représentés sur la figure, parce que la représentation dans le triangle dit beaucoup plus.

De même que dans la fig. 4, les courbes de la fig. 5 s'entrecoupent. Le point d'intersection des courbes 0 et 100 correspond à une teneur en phénol de ± 69% et un point d'ébullition de ± 82°. Il y a donc deux solutions contenant 69% de phénol qui bouillent à 82° sous une pression de 380 mm.; l'une contient 31% d'eau, l'autre 31% d'acétone.

Des considérations analogues s'appliquent aux autres points d'intersection des courbes; ils représentent des liquides qui contiennent la même quantité de phénol et qui ont le même point d'ébullition, mais pour lesquels le rapport eau : acétone est différent.

VII. Les courbes de vaporisation et de condensation à 56,5°.

Dans le chapitre précédent j'ai traité la tension de vapeur dans le système ternaire: eau, acétone et phénol; je vais à présent m'occuper de la représentation dans le triangle et des conclusions qu'on peut en tirer.

Prenons par exemple une température de 56,5° et une pression de 300 mm. Parmi tous les mélanges imaginables, binaires et ternaires, il y en a qui sont liquides dans ces conditions, d'autres sont gazeux, d'autres encore se séparent en liquide et vapeur. Pour trouver ces liquides, nous allons revenir à la fig. 4, qui se rapporte comme nous

l'avons vu, à 56,5°. L'axe des x porte les teneurs en phénol des liquides, l'axe vertical les tensions de vapeur. Menons une droite horizontale correspondant à 300 mm. de pression. Elle coupe les courbes 15,6, 22,52, 31,82, 50,17, 67,05, 82,94 et 100. Considérons d'abord le point d'intersection avec la courbe 15,6. Ce point d'intersection représente un liquide ternaire, qui bout à 56,5° sous une pression de 300 mm. La composition de ce liquide est facile à trouver (j'ai dessiné dans ce but les figures sur une grande échelle). D'après la fig. 4, ce liquide contient 8,4 % de phénol, les autres 91,6 % étant constitués par un mélange d'eau et d'acétone. Or, le point d'intersection appartenant à la courbe 15,6, le rapport eau : acétone est de 84,4 : 15,6, de sorte que le liquide contient $\frac{84,4}{100} \times 91,6\,\% = 77,3\,\%$ d'eau et $\frac{15,6}{100} \times 91,6\,\%$ $= 14,3\,\%$ d'acétone. Nous obtenons ainsi qu'un liquide de composition:

77,3 % d'eau, 14,3 % d'acétone et 8,4 % de phénol

bout à 56,5° sous une pression de 300 mm.

Prenons maintenant le point d'intersection de la droite horizontale avec la courbe 22,52. Ce point d'intersection correspond à 16,5 % de phénol. Comme la proportion eau : acétone est de 77,48 : 22,52 tout le long de cette courbe, nous voyons que la teneur en eau est $\frac{77,48}{100} \times 83,5\,\% = 64,7\,\%$ et la teneur en acétone $\frac{22,52}{100} \times 83,5\% =$ 18,8 %. Nous trouvons ainsi un second liquide bouillant à 56,5° sous la pression de 300 mm.; sa composition est notamment de

64,7 % d'eau, 18,8 % d'acétone et 16,5 % de phénol.

Nous pouvons opérer de la même manière avec toutes les autres courbes. La droite qui correspond à 300 mm. de pression coupe aussi la courbe 100. Il y a donc aussi un liquide binaire: phénol-acétone qui bout à 56,5° sous une pression de 300 mm. Mais, dans le système binaire eau-phénol, un pareil liquide n'existe pas, puisque la plus haute tension de vapeur que l'on observe à 56,5° dans ce système n'est que de 127 mm. Dans le système binaire eau-acétone il y a bien un pareil liquide; sa composition se déduit tout aussi aisément de la fig. 1. Les divers liquides ainsi obtenus sont maintenant mentionnés dans le tableau suivant:

Tableau 31.

Liquides dont la tension de vapeur à 56,5° est de 300 mm.

% *E*	91,0	77,3	64,7	51,2	30,6	17,0	8,0	0
% *Ac*	9,0	14,3	18,8	23,8	30,4	34,5	38,0	44,2
% *Ph*	0	8,4	16,5	25,0	39,0	48,5	54,0	55,8

Les liquides du tableau précédent, on peut les représenter dans un triangle de façon connue; on obtient alors la fig. 6. Chacun des huit points obtenus est indiqué par une croix. Le point a_1 représente le liquide formé uniquement d'eau et d'acétone; 9 % d'acétone d'après le tableau. Le point b_1 est la solution qui ne contient que du phénol et de l'acétone, notamment 44,2 % d'acétone. En voulant mener une courbe par les huit points, on observe que quatre d'entr'eux sont placés sur une même ligne droite, représentée par $c_1 c_2$ sur la fig. 6. Pour comprendre la signification de cette circonstance, nous allons dessiner la courbe binodale à 56,5°. La situation de cette courbe est connue, puisque nous avons vu dans le chapitre précédent quelles sont les compositions des liquides qui la constituent. A un point de vue théorique nous commettons cependant une erreur; la courbe binodale a été déterminée en effet à 56,5° sous la pression atmosphérique, alors que la fig. 6 s'applique à 56,5°, il est vrai, mais pour une pression de 300 mm. Pratiquement cette erreur est toutefois sans importance, car elle est beaucoup plus petite que les erreurs possibles de l'analyse. Il est vrai que par variation de pression la position de la courbe binodale est modifiée; mais l'influence de la petite variation de pression dont il est question ici est tellement faible que nous pouvons prendre la courbe binodale, telle qu'elle a été déterminée sous la pression de l'atmosphère.

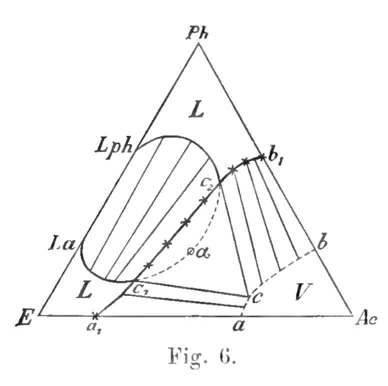


Fig. 6.

Si nous traçons cette courbe binodale dans la fig. 6, nous obtenons la ligne $L_a c_1 \alpha c_2 L_{ph}$, et nous voyons alors que les quatre points en ligne droite sont *intérieurs* à la courbe binodale: cette droite coupe donc la binodale en deux points c_1 et c_2. Ces deux points représentent deux liquides qui peuvent coexister, et tout liquide de la droite $c_1 c_2$ doit se séparer en ces deux couches. Il est donc tout naturel que ces

quatre liquides aient la même tension de vapeur, puisque chacun donne naissance à deux couches c_1 et c_2, dont seul le rapport des masses dépend de la situation du liquide sur la droite $c_1 c_2$.

Les quatre liquides, contenant 8,4 %, 16,5 %, 25 % et 39 % de phénol (tableau 31), n'étaient donc pas homogènes, mais séparés en deux couches c_1 et c_2.

Pour trouver la composition des deux couches qui sont en équilibre l'une avec l'autre, on n'a donc qu'à déterminer les points d'intersection c_1 et c_2 de la droite avec la courbe binodale. A la courbe $a_1 c_1 c_2 b_1$ j'ai donné antérieurement le nom de *courbe de vaporisation*. Dans notre cas elle se compose de trois parties, savoir les parties courbes $a_1 c_1$ et $c_2 b_1$ et la partie rectiligne $c_1 c_2$. Cette partie rectiligne n'est toutefois qu'expérimentale, car la courbe de vaporisation $a_1 c_1$ se prolonge théoriquement à l'intérieur de la courbe binodale qu'elle coupe une seconde fois en c_2, de sorte que la partie $a_1 c_1$ est reliée à la partie $c_2 b_1$ par une courbe continue [1]). Comme les liquides de cette courbe théorique, intérieure à la courbe binodale, sont peu stables ou même instables, ils n'ont pas été observés.

Occupons-nous maintenant de la courbe que j'ai appelée „courbe de condensation" dans mon travail précédent. Chaque solution de la courbe de vaporisation peut être en équilibre, à 56°5 et sous une pression de 300 mm., avec une vapeur déterminée. Prenons p. ex. le liquide a_1; puisqu'il est uniquement composé d'eau et d'acétone, il en sera de même de la vapeur. Quelques observations m'ont appris que la vapeur contient plus d'acétone que la solution; j'ai représenté par a la composition de la vapeur, mais la situation exacte de ce point m'est encore inconnue. Le liquide b_1 ne contient que du phénol et de l'acétone; il doit donc en être de même de la vapeur qui sera en équilibre avec ce liquide Puisque la tension de vapeur diminue toujours par l'addition de phénol à de l'acétone ou à une solution de phénol dans l'acétone, il faut d'après la théorie de VAN DER WAALS que la vapeur contienne toujours moins de phénol que le liquide avec lequel elle est en équilibre. J'ai représenté par b la phase vapeur, et je lui ai donné une situation conforme à la théorie.

Examinons maintenant les deux couches liquides c_1 et c_2; à 56°5 et sous une pression de 300 mm., elles ne sont pas seulement en équilibre

[1]) Pour la forme de cette courbe à l'intérieur de la courbe binodale, voir ces *Archives* (2), 7, 182, 1902.

entr'elles mais encore avec une vapeur. Cette vapeur est représentée par c; sa composition non plus n'est pas encore exactement connue. Quelques expériences que je communiquerai plus tard nous apprennent de façon certaine que sa teneur en acétone est très grande et sa teneur en phénol très petite, de sorte que la position de ce point doit être à peu près celle de la figure, mais il est encore plus rapproché du côté *E—Ac*. A chaque point de la courbe de vaporisation $c_2\, b_1$ correspond donc un point de la courbe de condensation cb, c. à d. que chaque liquide de $b_1\, c_2$ peut être en équilibre, à 56°5 et une pression de 300 mm., avec une vapeur déterminée. Les compositions de ces vapeurs sont données par des points de la courbe cb. Les mêmes considérations s'appliquent aux courbes $a_1\, c_1$ et ac: chaque liquide de la courbe $a_1 c_1$ peut être en équilibre avec une vapeur de la courbe ac. J'ai relié par une droite les liquides et les vapeurs qui peuvent coexister, notamment a_1 avec a, c_1 avec c, c_2 avec c et b_1 avec b; j'ai tracé en outre quelques autres droites analogues.

La partie expérimentale de la courbe de condensation se compose de deux portions qui se rencontrent en c en formant un point anguleux. Le point c correspond à la droite $c_1\, c_2$, c. à d. que tout liquide de la droite $c_1\, c_2$ peut être en équilibre avec la vapeur c; cela est évident, puisque tous ces liquides se séparent en formant les deux couches c_1 et c_2. Nous avons vu qu'entre les deux points c_1 et c_2 s'étend une courbe raccordant $a_1\, c_1$ et $b_1\, c_2$; une remarque analogue s'applique aux courbes ac et bc. J'ai fait remarquer antérieurement que les deux courbes ne s'arrêtent pas en c; quand on part de a dans la direction de c, on trouve que ac se prolonge; on parcourt notamment une courbe avec deux points de rebroussement, et l'on revient en c par une courbe qui est le prolongement de cb [1]).

Considérons encore une fois la courbe binodale $L_a\, c_1\, \alpha\, c_2\, L_{ph}$. Une partie de cette courbe, savoir $c_1\, \alpha\, c_2$ est intérieure au champ compris entre les courbes de condensation et de vaporisation. Qu'advient-il de ces liquides quand on abaisse la pression au-dessous de 300 mm., la température restant 56,5°? D'après les considérations théoriques faites précédemment à l'aide de la surface ζ, on peut distinguer trois champs principaux. Dans ce cas special je vais déduire ces trois champs de la considération des tensions de vapeur.

[1]) Pour la représentation et la description d'une pareille courbe, voir ces *Archives* (2), 7, 182, 1902.

Nous avons admis une température de 56,5° et une pression de 300 mm.; des liquides dont la tension de vapeur à cette température est plus petite que 300 mm. restent donc liquides; si la tension de vapeur est plus élevée, le liquide se transforme en vapeur.

Prenons d'abord les composantes eau et phénol. A 56,5° la tension de vapeur est inférieure à 300 mm. pour chacune des deux composantes; toutes deux restent donc liquides; il en est d'ailleurs de même de tous les mélanges binaires d'eau et de phénol, puisque leurs tensions de vapeur restent inférieures à 300 mm. Parmi les mélanges d'eau et d'acétone, tous ceux qui contiennent moins d'acétone que a_1 sont liquides, puisque leurs tensions de vapeur n'atteignent pas 300 mm.; il en est de même des mélanges de phénol et d'acétone qui contiennent moins d'acétone que b_1. Tous les mélanges binaires des segments Ea_1 et $Ph\, b_1$ restent donc liquides. La courbe $a_1\, c_1\, c_2\, b_1$ représente tous les liquides dont la tension de vapeur est 300 mm.; on voit donc aisément que les liquides contenus dans le champ $Ea_1\, c_1\, c_2\, b_1\, Ph$ ont des tensions de vapeur plus petites. C'est donc là le champ liquide, que j'ai représenté par L sur la fig. 6. Considérons maintenant le champ $acb\, Ac$, c. à d. le champ vapeur. A 56,5° l'acétone a une pression de 760 mm.; sous la pression considérée de 300 mm. l'acétone est donc gazeuse. Nous avons déjà vu d'ailleurs que la vapeur a peut être en équilibre avec le liquide a_1 et la vapeur b avec la liquide b_1. Nous savons également que la vapeur c coexiste avec les deux couches c_1 et c_2. Nous concluons donc que tous les mélanges de la région $acb\, Ac$ sont des vapeurs.

Le troisième champ, le champ hétérogène, est enfermé dans le contour $a_1\, c_1\, c_2\, b_1 bca$. Si l'on prend un mélange d'eau et d'acétone dont la composition est représentée par un point entre a_1 et a, il se sépare en un liquide a_1 et une vapeur a. Si l'on a un mélange ternaire dont la composition est donnée par un point sur $c_1\, c$, il se forme le liquide c_1 et la vapeur c. Chaque mélange intérieur à la région $a_1\, c_1\, ca$ se sépare en un liquide de la courbe de vaporisation $a_1\, c_1$ et une vapeur correspondante de la courbe de condensation ac. Les trois points représentatifs des compositions du mélange, du liquide et de la vapeur doivent évidemment être placés en ligne droite.

Des considérations analogues s'appliquent aussi à la portion $b_1\, c_2\, cb$, dont chaque mélange se sépare également en un liquide et une vapeur.

Prenons enfin le triangle $cc_1\, c_2$; tout mélange situé à l'intérieur de ce triangle se scinde en deux couches liquides c_1 et c_2 et une vapeur c.

Nous avons ainsi à distinguer trois champs principaux: le champ liquide, le champ vapeur et le champ hétérogène; ces trois champs sont séparés par deux courbes. La courbe de vaporisation sépare le champ où n'existent que des phases liquides du champ où coexistent un liquide et une vapeur; la courbe de condensation sépare le champ vapeur du champ hétérogène. Si l'on passe donc du champ liquide dans le champ hétérogène, il se produit une vaporisation partielle au moment où l'on traverse la courbe de vaporisation; et si l'on passe du champ vapeur dans le champ hétérogène, la condensation commence au moment où l'on franchit la courbe de condensation.

D'après la figure 6, le champ liquide se compose de trois parties, savoir les parties $E L_a c_1 a_1$ et $Ph L_{ph} c_2 b_1$, où les liquides restent homogènes, et la partie $L_a c_1 c_2 L_{ph}$ qui est le champ liquide hétérogène; tout mélange intérieur à ce dernier champ se sépare en deux couches. On voit que le champ hétérogène $a_1 c_1 c_2 b_1 bca$ se compose également de trois portions; dans deux d'entr'elles, savoir $a_1 c_1 ca$ et $b_1 c_2 cb$ il y a séparation en vapeur et *un* liquide; dans la troisième $c_1 c_2 c$ il y a formation de vapeur et de *deux* couches liquides.

On voit ainsi qu'à 56,5° et sous une pression de 300 mm. il n'est possible d'obtenir qu'une portion des solutions de la courbe binodale, savoir les solutions des deux branches $L_a c_1$ et $L_{ph} c_2$. Elles peuvent bien coexister deux à deux, mais ne forment pas de vapeur. Seules les deux couches c_1 et c_2 peuvent être en équilibre avec une vapeur. Les autres solutions de la courbe binodale, celles de la portion $c_1 \varkappa c_2$, ne sont pas réalisables; si l'on prend p. ex. les trois composantes dans un rapport tel qu'il devrait se former par mélange homogène le liquide critique $\varkappa$, on observe que ce mélange se sépare dans les deux couches c_1 et c_2 et dans la vapeur c. Le rapport des masses de ces deux couches et de la vapeur dépend évidemment de la situation du point $\varkappa$ par rapport aux points c_1, c_2 et c.

J'ai déduit précédemment [1]) les équations différentielles des courbes de vaporisation et de condensation. J'ai trouvé pour la courbe de vaporisation:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1= V_{1\cdot 0}\,dP-\eta_{1\cdot 0}\,dT,$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 115, 1902.

et pour la courbe de condensation :

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy = V_{0\cdot 1}\,dP-\eta_{0\cdot 1}\,dT.$$

Si nous maintenons la température constante, c. à d. si nous posons $dT=0$ dans les équations précédentes, nous déduisons (l. c. p. 117) que

„Par augmentation de pression les courbes de vaporisation et de condensation se déplacent de telle sorte que le champ liquide devient plus grand et le champ vapeur plus petit".

Il faut donc que la courbe de condensation *acb* se rapproche du point *ac* par augmentation de pression; il doit en être de même de la courbe de vaporisation $a_1\, c_1\, c_2\, b$.

Par diminution de pression le champ liquide doit au contraire devenir plus petit; la courbe de vaporisation doit donc se déplacer dans ces conditions vers le côté *E Ph* du triangle.

On reconnaît qu'il en est réellement ainsi, en déduisant les courbes de vaporisation pour diverses pressions, tout en conservant la même température. Cette déduction peut s'effectuer de la même manière que pour la courbe de vaporisation relative à 300 mm., c. à d. en faisant usage de la fig. 4. Le tableau suivant contient les compositions :

Tableau 32.

Courbes de vaporisation pour diverses pressions à 56,5°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
Pression = 127 mm.		
99,6	0,4	0
94,5	0	5,5
26,3	2,2	73,5
20,3	3,7	76,0
18,1	5,3	76,6
15,2	7,2	77,6
10,6	10,6	78,8
7,1	14,5	78,4
4,2	20,6	75,8
0	27,6	72,4
Pression = 180 mm.		
97,2	2,8	0
73,8	6,4	19,8
55,2	10,2	34,6
43,4	12,6	44,0
31,6	14,8	53,6
17,4	17,6	65,0
10,5	21,3	68,2
5,4	26,0	68,6
0	33,2	66,8
Pression = 220 mm.		
95,0	5,0	0
83,7	7,3	9,0
65,3	12,1	22,6
53,0	15,4	31,6
40,7	18,9	40,4
22,8	23,2	54,0
12,9	26,1	61,0
6,3	30,3	63,4
0	37,2	62,8

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
	Pression = 260 mm.	
93,2	6,8	0
89,8	7,4	2,8
72,2	13,3	14,5
59,7	17,3	23,0
46,1	21,5	32,4
26,7	26,9	46,4
15,0	30,5	54,5
7,0	34,2	58,8
0	40,8	59,2
	Pression = 300 mm.	
91,0	9,0	0
77,3	14,3	8,4
64,7	18,8	16,5
51,2	23,8	25,0
30,6	30,4	39,0
17,0	34,5	48,5
8,0	38,0	54,0
0	44,2	55,8
	Pression = 350 mm.	
87,2	12,4	0
81,9	15,1	3,0
70,2	20,4	9,4
56,3	26,2	17,5
34,7	34,9	30,4
19,5	39,5	41,0
8,8	43,0	48,2
0	48,4	51,6
	Pression = 380 mm.	
85,5	15,0	0
83,7	15,5	0,8
73,0	21,2	5,8
59,2	27,6	13,2
36,9	37,1	25,0
20,9	42,5	36,6
9,4	45,4	45,2
0	51,0	49,0
	Pression = 400 mm.	
83,0	17,0	0
74,6	21,6	3,8
61,0	28,4	10,6
38,3	38,5	23,2
21,8	44,2	34,0
9,8	47,8	42,4
0	53,0	47,0
	Pression = 500 mm.	
72,0	28,0	0
67,1	31,3	1,6
44,3	44,7	11,0
26,4	53,6	20,0
11,9	57,9	30,2
0	62,2	37,8
	Pression = 550 mm.	
64,0	36,0	0
47,0	47,4	5,6
28,6	57,9	13,5
13,1	63,9	23,0
0	67,5	32,5
	Pression = 600 mm.	
52,0	48,0	0
49,5	49,9	0,6
30,9	62,7	6,4
14,3	69,7	16,0
0	73,5	26,5
	Pression = 650 mm.	
32,0	68,0	0
15,8	76,9	7,3
0	80,0	20,0

Le tableau précédent permet de tracer dans le triangle les courbes de vaporisation à 56,5° et sous les pressions de 127, 180, 220, 260, 300, 350, 380, 400, 500, 550, 600 et 650 mm. La fig. 7 reproduit l'allure de ces courbes, mais non pas toutes parce que la reproduction est trop petite; on peut d'ailleurs se servir du tableau précédent pour les dessiner sur une plus grande échelle. Dans la fig. 7 j'ai dessiné encore une fois la courbe de vaporisation sous une pression de 300 mm.; je l'ai affectée

des mêmes lettres que dans la fig. 6, notamment $a_1 c_1 c_2 b_1$. On y retrouve aussi la courbe binodale $L_a c_1 \alpha c_2 L_{ph}$ de la fig. 6. Je n'ai toutefois pas reproduit la courbe de condensation de la fig. 6. Elevons la pression jusqu'à 380 mm.; nous venons de voir que la courbe de vaporisation doit alors se rapprocher du sommet *Ac*, et tel est en effet le cas d'après la fig. 7. La courbe relative à 380 mm. se compose de nouveau de trois parties, notamment de deux courbes et d'une portion rectiligne, cette dernière à l'intérieur de la courbe binodale. Outre toute une série de liquides, nous avons donc aussi un système de deux liquides dont la tension de vapeur est de 380 mm. à 56,5°. Elevons la pression davantage, p. ex. jusqu'à 500 mm.; les liquides qui ont, à la température considérée, une tension de vapeur de 500 mm. sont situés sur la courbe 500; cette courbe ne se compose que d'une seule branche, puisqu'elle est toute entière extérieure à la courbe binodale. Le champ liquide est donc devenu beaucoup plus grand; puisque la courbe binodale est située toute entière dans ce champ, il est possible de réaliser, à cette température et sous cette pression, tous les systèmes possibles de deux couches, et aucun de ces systèmes ne peut être en équilibre avec une vapeur. A des pressions plus élevées encore, à 600 et 650 mm. p. ex., on obtient les courbes 600 et 650, qui se rapprochent de plus en plus du sommet *Ac*. A 760 mm. on n'a plus de courbe de vaporisation mais rien qu'un point, le point *Ac* même. Sous cette pression, la pression d'une atmosphère, l'acétone pure peut donc être en équilibre avec une vapeur; mais tous les mélanges, tant binaires que ternaires, ainsi que les deux composantes eau et phénol n'existent qu'à l'état liquide.

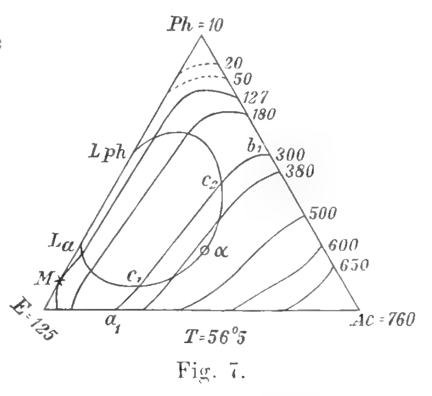


Fig. 7.

Revenons à la courbe de vaporisation $a_1 c_1 c_2 b_1$ et abaissons maintenant la pression, p. ex. jusqu'à 180 mm.; nous obtenons ainsi la courbe 180. Le champ liquide est devenu plus petit, et des systèmes de deux couches une petite partie seulement est réalisable. Par diminution prolongée de la pression, la courbe de vaporisation se rapproche du côté *E—Ph* du triangle, et sous une pression de 127 mm. elle touche ce

côté en un point *M*, tandis qu'elle se termine d'une part en un point de *E—Ac*, d'autre part en un point de *Ph—Ac*. Nous avons donc ici un exemple d'une courbe de vaporisation qui touche en un point un des côtés du triangle. J'ai déduit antérieurement [1]) une telle courbe de vaporisation de considérations théoriques. Sur la figure correspondante (l. c.) on voit que la courbe de condensation touche le côté au même point que la courbe de vaporisation. Il faut donc, dans la fig. 7, que la courbe de condensation soit tangente en *M* à la courbe de vaporisation, et soit d'ailleurs située toute entière, par rapport à cette courbe de vaporisation, du côté où est placé le point *Ac*. Le champ liquide est ainsi devenu très petit, et se compose de deux parties qui se tiennent encore en *M*. A la température et sous la pression considérées, tous les mélanges binaires qui ne contiennent que de l'eau et du phénol sont encore liquides; seul le mélange *M* existe à l'état de vapeur tout aussi bien qu'à l'état liquide.

Si l'on abaisse encore un peu la pression, la courbe de vaporisation se compose de deux portions séparées, dont chacune se termine en un point du côté *E—Ph*; le point *M* est évidemment compris entre ces deux points terminaux. L'une des deux portions disparaît déjà sous 125 mm. de pression, au point *E*, de sorte que pour des pressions plus basses encore la courbe de vaporisation se termine d'une part sur le côté *E—Ph*, d'autre part sur *Ac—Ph*. Sur la fig. j'ai représenté deux courbes encore, relatives à 50 et 20 mm. de pression; je les ai toutefois pointillées parce que je ne les ai pas observées. Par diminution de pression le champ liquide se resserre donc de plus en plus et finit par disparaître au point *Ph*, sous la pression du phénol pur à 56,5°. Je n'ai pas déterminé cette pression, mais elle est très petite de sorte que je ne lui attribuerai qu'une valeur de 10 mm.

Nous avons donc trouvé ainsi: qu'à des pressions supérieures à 760 mm. le champ liquide s'étend sur tout le triangle; sous de telles pressions les trois composantes et tous les mélanges binaires et ternaires n'existent qu'à l'état liquide. A une pression de 760 mm. le champ vapeur apparaît au point *Ac*, mais a ce moment il n'y a encore que l'acétone pure qui existe à l'état de vapeur. Si l'on continue à abaisser la pression, le champ liquide devient de plus en plus petit. A une pression de 127 mm. il se sépare en deux parties, dont l'une disparaît au

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 118, fig. 6, 1902.

point *E* sous 125 mm., l'autre au point *Ph* sous 10 mm. de pression. Et tandis qu'au-dessus de 760 mm. les mélanges n'existaient qu'à l'état liquide, ils n'existent qu'à l'état de vapeur sous des pressions inférieures à 10 mm.

On reconnaît à la fig. 7 que les courbes de vaporisation relatives à des pressions élevées ont une tout autre allure que celles relatives à de basses pressions; entre les deux il y a une transition graduelle que l'on observe encore mieux en traçant toutes les courbes de vaporisation au moyen du tableau. Je vais à présent déduire de la figure quelques conséquences encore. Je ferai toutefois abstraction, dans ce qui va suivre, de la courbe binodale; le lecteur verra aisément que, dans le cas où un liquide est situé par hasard à l'intérieur de la courbe binodale, il aura à remplacer ce liquide par les deux couches dans lesquelles il se sépare.

Menons dans la fig. 7 une droite parallèle au côté *E—Ac* du triangle. Une pareille droite représente des solutions dont la teneur en phénol est la même. Traçons cette droite dans le voisinage du côté *E—Ac*, c. à d. que nous supposerons que la teneur en phénol est petite. Cette droite coupe chaque courbe de vaporisation en un seul point; cela veut dire que les mélanges ternaires dont la teneur en phénol est la même ont des tensions de vapeur différentes, et cette tension va en augmentant à mesure que la proportion d'acétone devient plus grande.

Il en est toutefois autrement quand on prend une droite plus rapprochée du point *Ph*. Menons p. ex. une droite parallèle au côté *E—Ac*, par le point où la courbe 127 se termine sur le côté *Ph—Ac*. On voit que cette droite coupe la courbe 127 en deux points. L'un des points d'intersection représente un liquide binaire, qui ne contient que du phénol et de l'acétone, l'autre un liquide ternaire. Ces deux liquides contiennent la même proportion de phénol, mais, tandis que l'un de deux ne contient en outre que de l'acétone, l'autre contient encore de l'eau. Ces deux liquides ont même tension de vapeur, mais les compositions des vapeurs qu'ils peuvent émettre sont évidemment différentes. En traçant sur la fig. 7, dans le voisinage de la courbe 127, encore d'autres courbes de vaporisation, on voit que la droite est tangente à une certaine courbe qui correspond à une tension de vapeur plus élevée. Il s'ensuit que

„Quand on remplace graduellement par de l'acétone l'eau d'une solution aqueuse de phénol, de telle manière que la proportion de phénol,

reste invariable, la tension de vapeur augmente d'abord, atteint un maximum et diminue ensuite."

D'après la figure on doit observer un phénomène analogue pour des solutions dont la teneur en acétone reste la même, pourvu que cette teneur soit très faible. Quand on part notamment d'une solution aqueuse d'acétone, ne contenant qu'une petite quantité de cette dernière substance, et qu'on remplace l'eau par du phénol sans que la teneur en acétone varie, la tension de vapeur commence par augmenter; elle atteint un maximum et diminue ensuite. On reconnaît sur la figure qu'il n'en est plus ainsi quand la proportion d'acétone devient considérable.

Je reviendrai plus tard sur d'autres conséquences qui ont également été confirmées par l'expérience.

VIII. Le système de trois phases: $L_1 + L_2 + V$ a la température constante de 56,5°.

En considérant la fig. 6 nous avons vu que les deux couches c_1 et c_2 et la vapeur c sont en équilibre entr'elles à 56,5° et sous 300 mm. de pression. Nous avons ainsi un système de trois phases $L_1 + L_2 + V$. Si nous maintenons constante la température, tout en modifiant la pression, les trois phases doivent également changer de composition. On voit par la fig. 7 que par abaissement de pression la variation de la composition des couches L_1 et L_2 est telle que les points représentatifs se rapprochent du côté E—Ph du triangle; de sorte que L_1 coïncide finalement avec L_a et L_2 avec L_{ph}, notamment quand la pression a atteint 126 mm., c. à d. la pression du système $L_1 + L_2 + V$ quand il est uniquement formé d'eau et de phénol.

Il est aisé de déduire de la fig. 7 les compositions des deux couches qui se rapportent à chaque pression; mais les compositions des vapeurs correspondantes ont dû être déterminées par l'analyse. C'est ce que j'ai essayé de faire par une des méthodes que j'ai décrites antérieurement [1]).

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 346, 1901.

Ces déterminations ne sont pas précises; elles peuvent cependant servir à donner une idée des phénomènes. Elles sont mentionnées au tableau 33.

Tableau 33.

Compositions à 56,5° des trois phases du système
$L_1 + L_2 + V$.

Pression	L_1			L_2			V		
en mm.	% E	% Ac	% Ph	% E	% Ac	% Ph	% E	% Ac	% Ph
126	85,5	0	14,5	40,0	0	60,0	92,17	0	7,83
180	89,0	3,5	7,5	24,0	16,5	59,5	72,2	25,4	2,4
220	88,5	5,5	6,0	22,5	23,5	54,0	55,9	43,0	1,1
260	85,2	8,8	6,0	23,0	29,0	48,0	28,1	71,2	0,7
300	80,3	13,5	6,2	25,0	32,5	42,5	—	—	—
324	—	—	—	—	—	—	22,6	77,0	0,4
350	72,5	19,5	8,0	29,5	37,0	33,5	—	—	—
380	59,3	27,7	13,0	37,0	37,0	26,0	—	—	—
±386	Liquide critique			±48% E	±33% Ac	±19% Ph	—	—	--

Commençons par comparer la proportion de phénol dans la vapeur avec celle dans les deux couches liquides. Dans la vapeur elle est toujours plus faible, comme on voit, que dans les deux couches avec laquelle cette vapeur est en équilibre. La teneur en phénol de la vapeur diminue d'ailleurs rapidement quand la tension de vapeur augmente. A une pression de 260 mm. la vapeur ne contient plus que 0,7% de phénol, bien que l'une des couches en contienne 48% et l'autre encore 6%.

Quant à la proportion d'acétone, on voit qu'elle est plus grande dans la vapeur que dans les deux couches. A 260 mm. la couche L_1 ne contient que 8,8%, la couche L_2 29% d'acétone, mais la vapeur 71,2%.

Si nous représentons le système des trois phases dans un triangle, nous obtenons évidemment trois courbes; deux d'entr'elles donnent les compositions des couches liquides, la troisième les compositions des vapeurs. On obtient ainsi ce que j'ai appelé précédemment les deux courbes de liquides et la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$.

J'ai représenté ces courbes dans la fig. 8. $L_1 \alpha$ et $L_2 \alpha$ sont les deux courbes de liquides, $V\beta$ est la courbe des vapeurs; la pression s'abaisse dans la direction des flèches, notamment de L_1 et L_2 vers α et de V vers β. Le point V donne la composition de la vapeur qui peut être en équilibre avec les deux couches L_1 et L_2; β est la vapeur qui est en

équilibre avec le liquide critique α. J'ai relié par une droite les points α et β, et j'ai relié de même quelques autres vapeurs avec les deux couches avec lesquelles elles peuvent coexister.

Dans mon travail théorique précédent [1]) j'ai déduit cette règle que: „La phase vapeur qui est en équilibre avec deux couches liquides a une composition telle qu'elle est représentée par un point situé, par rapport à la droite qui joint les deux couches, du côté où la pression augmente le long de la courbe binodale."

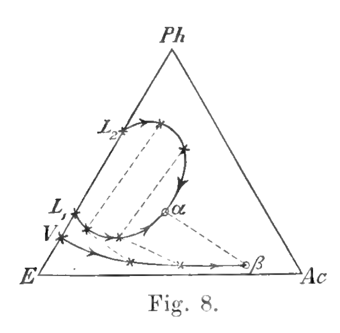


Fig. 8.

On voit sur la fig. 8, et aussi d'après le tableau 33, que tel est réellement le cas. La tension de vapeur augmente notamment à partir du côté E—Ph du triangle, dans la direction du point de plissement; les vapeurs en équilibre avec deux couches sont donc situées, par rapport à la droite qui relie les deux couches, du même côté que le point de plissement.

Pour ce qui regarde les considérations théoriques relatives au système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, je renvoie à mon travail précédent [2]). Dans ce même travail j'ai parlé des diverses courbes de distillation. Dans le cas qui nous occupe, quand on distille à 56,5° un système de deux couches, la composition de l'une des couches varie suivant la branche αL_1, celle de l'autre suivant αL_2. Les courbes αL_1 et αL_2 sont donc les courbes de distillation du résidu; la courbe de distillation de la vapeur est représentée par βV.

Prenons p. ex. le liquide critique α et portons-le à 56,5°. Aussi longtemps que la pression est supérieure à 386 mm. il reste liquide. Ce n'est qu'au moment où la pression atteint 386 mm. qu'il commence à se former une vapeur avec la composition β. Mais, quand on enlève à α une vapeur β, le résidu pénètre dans le champ hétérogène; il se forme donc deux couches situées l'une sur la branche αL_1, l'autre sur la branche αL_2. La vapeur qui est maintenant émise est donnée par un point de $V\beta$, dans le voisinage de β. Pendant la distillation le résidu se déplace donc continuellement dans la direc-

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 208, 1902.
[2]) *Ibidem*, p. 205.

tion du côté E—Ph; les deux couches qui se sont formées dans la cornue changent également de composition, l'une vers L_1, l'autre vers L_2. La vapeur qui distille à chaque instant est représentée par un point de $V\beta$. Pendant la distillation la tension diminue graduellement à partir de 386 mm. Quand la pression s'est abaissée jusqu'à 324 mm., le tableau 33 permet de trouver la composition de la vapeur qui passe à ce moment, et quand la pression est devenue 260 mm. on trouve dans le tableau quelles sont à cet instant les compositions des deux couches et de la vapeur, et ainsi de suite.

Pour de plus amples détails je renvoie à mes considérations théoriques précédentes.

IX. Les courbes de vaporisation à 50, 68 et 75°.

Après ces développements détaillés sur les courbes de vaporisation et de condensation à 56,5°, il suffira de dire quelques mots des courbes relatives à 50, 68 et 75°. Dans les tableaux suivants on trouve les compositions des liquides des courbes de vaporisation relatives à diverses pressions. Elles ont été déduites de la même manière que pour 56,5°.

Tableau 34.

Les courbes de vaporisation sous diverses pressions à 50°.

% E	% Ac	% Ph
Pression = 100 mm.		
99,8	0,8	0
41,4	3,6	56,0
27,9	5,1	67,0
22,5	6,5	71,0
18,4	8,6	73,0
12,0	12,0	76,0
7,8	15,8	76,4
4,3	20,7	75,0
0	27,4	72,6
Pression = 120 mm.		
98,0	2,0	0
68,1	5,9	26,0
48,1	8,9	43,0
37,6	10,9	51,5
15,2	15,3	69,5
9,4	19,1	71,5
4,9	23,6	71,5
0	30,4	69,6
Pression = 160 mm.		
95,6	4,4	0
82,4	7,2	10,4
64,3	11,9	23,8
52,4	15,2	32,4
39,6	18,4	42,0
22,1	22,3	55,6

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
12,5	25,5	62,0
6,1	29,4	64,5
0	35,6	64,4
Pression = 200 mm.		
92,8	7,2	0
90,2	7,8	2,0
72,6	13,4	14,0
60,5	17,5	22,0
46,5	21,7	31,8
26,9	27,1	46,0
15,2	30,8	54,0
7,1	34,4	58,5
0	40,0	59,6
Pression = 260 mm.		
87,6	12,4	0
81,4	15,0	3,6
69,4	20,1	10,5
55,2	25,8	19,0
33,7	33,9	32,4
19,0	38,5	42,5
7,4	41,8	49,6
0	46,5	53,5
Pression = 300 mm.		
83,6	16,4	0
60,0	28,0	12,0

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
37,5	37,7	24,8
21,3	43,1	35,6
9,6	46,4	44,0
0	51,0	49,0
Pression = 350 mm.		
78,0	22,0	0
64,5	30,1	5,4
41,5	41,9	16,6
24,2	49,0	26,8
10,8	52,6	36,6
0	56,8	43,2
Pression = 400 mm.		
71,6	28,4	0
67,7	31,6	0,7
45,2	45,6	9,2
27,1	54,9	18,0
12,2	59,3	28,5
0	62,6	37,4
Pression = 500 mm.		
39,6	60,4	0
32,4	65,6	2,0
15,3	74,7	10,0
0	77,2	22,8

Tableau 35.

Les courbes de vaporisation sous diverses pressions à 68°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
Pression = 300 mm.		
97,4	2,6	0
74,3	6,5	19,2
55,2	10,2	34,6
43,4	12,6	44,0
31,7	14,8	53,5
17,9	18,1	64,0
10,9	22,1	67,0
5,5	26,9	67,6
0	35,0	65,0
Pression = 400 mm.		
94,0	6,0	0
88,0	7,6	4,4
70,6	13,0	16,4

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
58,3	16,9	24,8
44,9	20,9	34,2
25,7	25,9	48,4
14,5	29,5	56,0
6,9	33,6	59,5
0	41,5	58,5
Pression = 500 mm.		
89,6	10,4	0
79,0	14,6	6,4
66,9	19,4	13,7
53,2	24,8	22,0
32,2	32,4	35,4
18,2	36,8	45,0
8,2	40,0	51,8
0	47,6	52,4

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
	Pression = 550 mm.	
87,2	12,8	0
81,9	15,1	3,0
69,8	20,2	10,0
56,3	27,3	17,4
35,2	35,4	29,4
19,9	40,3	39,8
9,0	44,0	47,0
0	50,4	49,6
	Pression = 600 mm.	
84,7	15,3	0
84,1	15,5	0,4
73,6	21,4	5,0
59,9	27,9	12,2
37,7	37,9	24,4
21,5	43,5	35,0

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
9,8	47,4	42,8
0	53,6	46,4
	Pression = 700 mm.	
78,0	22,0	0
64,9	30,3	4,8
42,0	42,4	15,6
24,7	49,9	25,4
11,2	54,6	34,2
0	60,2	39,8
	Pression = 760 mm.	
72,4	27,6	0
66,8	31,2	2,0
44,6	45,0	10,4
26,5	53,9	19,6
12,1	58,7	29,2
0	65,2	34,8

Tableau 36.

Les courbes de vaporisation sous diverses pressions à 75°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
	Pression = 250 mm.	
15,8	0	84,2
8,5	8,7	82,8
6,2	12,6	81,2
3,9	18,7	77,4
0	28,2	71,8
	Pression = 280 mm.	
23,2	0	76,8
20,2	1,8	78,0
17,6	3,2	79,2
15.7	4,5	79,8
13,7	6,4	79,9
9,9	10,1	80,0
8,3	14,7	78,0
4,3	20,7	75,0
0	29,8	70,2
	Pression = 294 mm.	
99,6	0,4	0
92,8	0	7,2
27,2	2,2	72,6
21,0	3,8	75,2
18,3	5,3	76,4
15,7	7,3	77,0

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
10,8	10,8	78,4
7,7	15,5	76,8
4,5	21,5	74,0
0	30,6	69,4
	Pression = 400 mm.	
97,2	2,8	0
73,6	6,4	20,0
54,5	10,1	35,4
42,8	12,4	44,8
31,1	14,5	54,4
17,7	17,9	64,4
10,9	22,1	67,0
5,7	27,5	66,8
0	36,2	63,8
	Pression = 500 mm.	
94,8	5,2	0
85,7	7,5	6,8
68,0	12,6	19,4
55,4	16,0	28,6
42,8	20,0	37,2
24,0	24,2	51,8
13,7	27,9	58,4
6,8	32,8	60,4
0	41,2	58,8

Pression = 600 mm.

°/₀ *E*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
91,6	8,4	0
70,6	14,0	10,0
63,5	18,5	18,0
50,1	23,3	26,6
29,5	29,7	40,8
16,6	33,6	49,8
7,7	37,5	54,8
0	46,2	53,8

Pression = 700 mm.

°/₀ *E*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
88,0	12,0	0
81,2	15,0	3,8
69,9	20,3	9,8
55,7	25,9	18,4
34,6	34,8	30,6
19,6	39,6	40,8
8,8	43,0	48,2
0	51,0	49,0

Pression = 760 mm.

°/₀ *E*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
85,5	14,5	0
83,6	15,4	1,0
72,8	21,2	6,0
59,2	27,6	13,2
37,0	37,4	25,6
21,1	42,9	36,0
9,7	46,8	43,5
0	±53,6	±46,4

Pression = 800 mm.

°/₀ *E*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
83,6	16,4	0
74,4	21,6	4,0
61,0	28,4	10,6
39,1	39,4	21,5
22,2	45,0	32,8
10,2	49,4	40,4
0	55,6	44,4

A l'aide du tableau 34 on peut dessiner les courbes de vaporisation relatives à diverses pressions et à 50°. On trouve les compositions des solutions de la courbe binodale dans un travail précédent [1]). On obtient ainsi une figure qui ressemble à la fig. 7. Par abaissement de température le champ homogène s'étend, les deux points L_a et L_{ph} s'écartent l'un de l'autre, et la nouvelle courbe binodale est toute entière extérieure à celle de la fig. 7. Les situations des courbes de vaporisation sont évidemment modifiées, mais leur allure reste semblable à celle de la fig. 7. Puisque la température est inférieure à 56,5°, les tensions de vapeur des composantes pures sont plus basses que dans le cas de la fig. 7; c'est ainsi qu'on a maintenant $Ac = 605$ mm., $E = 92$ mm. et *Ph* évidemment plus petit que 10 mm. On peut également trouver les compositions des solutions conjuguées. Quand on dessine p. ex. à l'aide du tableau 34 les diverses courbes de vaporisation, on voit de nouveau que quelques-unes d'entr'elles présentent une portion rectiligne, et l'on n'a qu'à déterminer les intersections de ces droites avec la courbe binodale. Dans la fig. 7, donc à 56,5°, la solution critique α a une tension de vapeur de 386 mm.; à 50° la courbe de vaporisation de 350 mm. a déjà quitté depuis longtemps le champ hétérogène, mais

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 281, 1901.

celle qui correspond à 300 mm. y pénètre encore pour une petite partie. La tension de vapeur du liquide critique est à peu près 305 mm, donc plus basse qu'à 56,5°.

Quand nous élevons la température au-dessus de 56,5°, les deux points L_a et L_{ph} de la fig. 7 se rapprochent l'un de l'autre et coïncident à 68°, la température critique du système binaire eau-phénol. A cette température la courbe binodale touche le côté *E—Ph* en un seul point, et l'on doit se la représenter toute entière à l'intérieur de la courbe binodale de la fig. 7. On peut la dessiner à l'aide des déterminations précédentes (l. c.); l'allure des courbes de vaporisation se déduit du tableau 35. La courbe binodale présente maintenant deux points de plissement, l'un sur le côté *E—Ph*, l'autre à l'intérieur du triangle.

La courbe de vaporisation relative à 500 mm. de pression est encore en partie intérieure à la courbe binodale, mais celle de 600 mm. est tout entière à l'extérieur de cette dernière; celle qui appartient à 560 mm. est tellement voisine de la courbe binodale qu'elle la touche ou la coupe en deux points très rapprochés l'un de l'autre. La tension de vapeur du liquide critique est donc ± 550 mm., c'est à dire plus élevée qu'à 56,5° et à 50°. Mais il se présente à cette température un nouveau liquide critique, notamment au point où la courbe binodale touche le côté *E—Ph* du triangle. Ce liquide appartient au système binaire eau-phénol; mes déterminations antérieures relatives à ce système permettent de trouver une valeur approchée pour la tension de vapeur de cette solution, savoir 220 mm.

Si l'on continue à élever la température, la courbe binodale prend une position comme celle indiquée fig. 9; les deux points de plissement représentent maintenant des liquides ternaires. Le tableau 37 permet de dessiner la courbe binodale; ce tableau est déduit de déterminations antérieures. [1])

Tableau 37.

Compositions des liquides de la courbe binodale à 75°.

% *E*	71,6	80,5	85,7	83,8	79,8	76,0	64,1	54,3	43,6	29,3
% *Ac*	1,4	1,5	3,8	7,2	11,2	14,0	20,9	25,3	29,4	19,7
% *Ph*	27,0	18,0	10,5	9	9,0	10,0	15,0	20,4	27,0	51

% *E*	31,4	34,0	37,6	40,4	44,2	53,6
% *Ac*	14,6	11,0	6,9	5,6	3,8	2,4
% *Ph*	54,0	55,0	55,5	54,0	52,0	44,0.

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 276, 1901.

On voit d'après ce tableau que le point de plissement β ne s'écarte pas encore beaucoup du côté *E—Ph*; pour rendre la fig. 9 plus claire, j'ai cependant éloigné la courbe binodale du côté *E—Ph* un peu plus que ne l'exigerait le tableau 37.

J'ai dessiné en outre quelques courbes de vaporisation à l'aide du tableau 36; la courbe relative à 800 mm. a été obtenue par extrapolation. A 56,5° la tension de vapeur de l'acétone pure est 760 mm.; à 75° elle sera donc très élevée et n'a pas été indiquée sur la fig. La tension de vapeur de l'eau pure est de 289 mm. à cette température et celle du phénol 12 mm. Si l'on opère donc à la pression atmosphérique on ne peut réaliser qu'une partie des mélanges ternaires à 75°, notamment les mélanges situés du même côté que le côté *E—Ph* du triangle par rapport à la courbe 760 mm. Si l'on prend donc un liquide situé de l'autre côté de la courbe 760, il se séparera en une vapeur (de la courbe de condensation) et un liquide (de la courbe de vaporisation 760), ou bien il passera entièrement à l'état de vapeur.

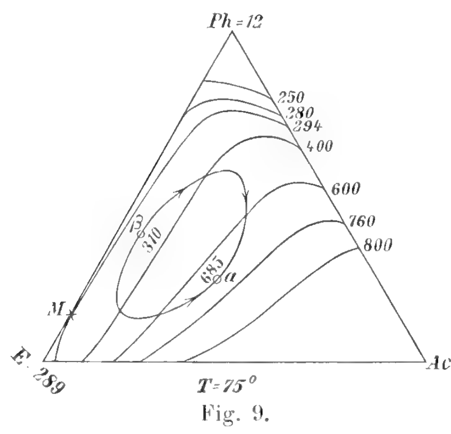


Fig. 9.

Comme on le voit à la fig. 9, la courbe binodale est toute entière dans le champ liquide de 760 mm. Il est donc possible de réaliser sous pression atmosphérique tous les systèmes de couches; aucun de ces systèmes ne coexiste avec une vapeur; mais un tel système s'obtient par abaissement de pression; la figure permet encore une fois de déterminer les compositions des deux couches qui sont en équilibre entr'elles et avec une vapeur, ainsi que les tensions de vapeur qui y correspondent.

La courbe 294 touche le côté *E—Ph* en un point *M* qui indique une teneur en phénol de 7,2 %. Sous cette pression le champ liquide est donc divisé en deux parties qui se fusionnent en *M*. Sous cette pression il n'y a pas seulement toute une série de solutions ternaires qui peuvent être en équilibre avec une vapeur, mais encore trois solutions binaires, savoir 1. une solution qui ne contient que de l'eau et de l'acétone et est représentée par le point où la courbe 294 se termine sur le côté *E—Ac*, 2. une autre qui ne contient que du phénol et de

l'acétone et qui est indiquée par le point où s'arrête la courbe 294 sur le côté *Ph—Ac*, et 3. une solution aqueuse de phénol, représentée par le point *M*. Cette dernière présente encore ceci de particulier, que la vapeur, avec laquelle elle peut être en équilibre, a la même composition que le liquide.

A des pressions plus basses encore, p. ex. à 280 et 250 mm., nous obtenons des courbes comme celles représentées sur la fig. et qui se rapprochent de plus en plus du point *Ph*, à mesure que la pression devient plus petite.

On voit sur la figure que la tension de vapeur du liquide critique α doit être comprise entre 600 et 760 mm.; d'après une autre figure elle est de $\pm$ 685 mm.; j'ai trouvé également $\pm$ 310 mm. comme valeur approchée de la tension de vapeur du liquide critique β.

Si l'on se déplace donc de β vers α en suivant la courbe binodale, la tension de vapeur augmente de 310 à 685 mm. Ces deux pressions sont les limites entre lesquelles deux couches liquides peuvent coexister avec une vapeur. Nous distinguons donc trois cas:

1. La pression est inférieure à 310 mm.

La courbe binodale est extérieure au champ liquide; il est impossible d'avoir deux couches en équilibre entr'elles. Si l'on mélange les trois composantes dans des proportions telles que le complexe homogène serait situé à l'intérieur de la courbe binodale, il ne se formera pourtant pas deux couches, mais on obtiendra une couche en contact avec une vapeur ou même une vapeur seule.

2. La pression est supérieure à 685 mm.

La courbe binodale est toute entière à l'intérieur du champ liquide. Tous les systèmes de deux couches de la courbe binodale sont donc réalisables. Si l'on mélange les trois composantes dans de telles proportions que le complexe homogène serait situé à l'intérieur de la courbe binodale, il se formera deux couches; mais jamais ces couches ne coexisteront avec une vapeur.

3. La pression est comprise entre 310 mm. et 685 mm.

Une partie seulement de la courbe binodale est située dans le champ liquide. Il est donc possible de réaliser un système de deux couches en contact avec une vapeur. A chaque pression ces deux couches ont une composition déterminée, de même que la vapeur. Quant aux systèmes de deux couches $L_1 + L_2$ ils ne sont réalisables que sur la partie de la courbe binodale qui est intérieure au champ liquide.

On voit donc que l'on peut considérer les tensions de vapeur des deux liquides critiques comme des pressions limites, puisque le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ n'est réalisable qu'entre ces limites de pression.

X. La courbe des points de plissement.

Dans la fig. 9 nous avons deux points de plissement α et β; à 75° la tension de vapeur d'un des liquides critiques est 685 mm., et celle de l'autre est 310 mm.

Si l'on change la température les deux points α et β se déplacent; on peut donc considérer la composition et la tension de vapeur de l'un et de l'autre liquide critique comme une fonction de la température. Par variation de la température les deux points α et β de la fig. 9 décrivent une courbe: la courbe des points de plissement ou la courbe des liquides critiques. (Je donnerai d'autres détails sur cette courbe dans la suite aux considérations théoriques précédentes: „Tensions de vapeur de mélanges ternaires"). A mesure que la température s'élève les deux points de plissement α et β se rapprochent l'un de l'autre et coïncident à ± 92° en un „point de plissement double."

Si nous donnons aux liquides α et β le nom de liquide critique du premier ordre, nous pourrons donner le nom de liquide critique du second ordre à un liquide que l'on obtient au moment où deux liquides du premier ordre deviennent identiques.

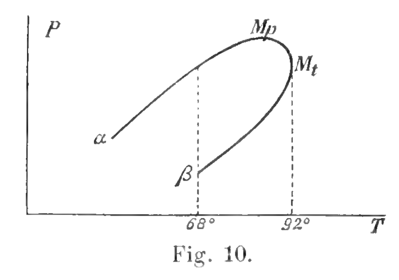


Fig. 10.

La fig. 10 représente la tension de vapeur des liquides critiques de premier ordre comme fonction de la température; les compositions des liquides et de la vapeur n'ont pas été représentées. Nous avons vu précédemment comment on peut trouver approximativement les tensions de vapeur des liquides critiques; le tableau suivant contient ces tensions.

Tableau 38.

Tensions de vapeur des liquides critiques.

Temp.	50°	56,5°	68°	76°
Pression	305 mm.	386 mm.	550 mm.	685 mm.
"	—	—	220	310

La courbe des tensions de la fig. 10 se compose de deux parties; l'une, qui va de β vers des températures plus élevées, commence à 68° et finit en M_t à ± 92°. Cette branche donne les tensions de vapeur des liquides critiques qui correspondent à β de la fig. 9. Ce liquide critique n'apparaît en effet qu'à 68°; au-dessous de cette température il n'existe plus. L'autre branche $z\ M_p\ M_t$ donne les tensions des liquides critiques que nous avons nommés z (fig. 9) et qui existent encore au-dessous de 68°. (fig. 7).

Les deux branches passent l'une dans l'autre en M_t, de sorte que M_t correspond à un maximum de température; M_p donne le maximum des pressions. On pourrait croire que M_t est le liquide critique du second ordre: il n'en est pas ainsi pourtant comme il résulte de considérations théoriques. J'y reviendrai dans un prochain travail théorique.

XI. La représentation dans l'espace.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que la représentation dans un plan; cependant, on voit immédiatement qu'il n'est pas possible de rendre de cette manière la relation entre toutes les variables.

Supposons que la composition d'un mélange ternaire soit donnée par les variables x et y; la tension de vapeur est donc une fonction de x et y. Comme la tension de vapeur (P) dépend aussi de la température, on a

$$P = F(x, y, T),$$

ce qui est une relation entre quatre variables. Si nous maintenons la température constante, nous pouvons écrire: $P = f(x, y)$, c'est à dire qu'alors la tension de vapeur ne dépend plus que de la composition. Prenons une température de 56,5° et considérons la fig. 7. Perpendiculairement au plan du triangle nous élèverons des droites auxquelles nous donnerons comme longueurs les tensions de vapeur des liquides correspondants, en prenant par exemple 1 mm. pour chaque mm. de mercure.

Aux trois sommets *E*, *Ac* et *Ph* nous élevons donc des perpendiculaires, longues respectivement de 125, 760 et 10 mm. En chaque point de la courbe de vaporisation nous élevons une perpendiculaire longue de 650 mm.; et nous opérons de la même manière pour tous les points du triangle. Nous obtenons de cette façon une surface, à laquelle nous pourrons donner le nom de surface de tension. Cette surface de tension est séparée en deux parties par une courbe dans l'espace, que l'on obtient en élevant en chaque point de la courbe binodale une perpendiculaire, avec une longueur égale à la tension de vapeur du liquide correspondant. A cette courbe dans l'espace je donnerai également le nom de courbe binodale. La surface de tension est séparée en deux parties par la courbe binodale, et l'on voit aisément que la portion intérieure à la courbe binodale doit être constituée par une surface réglée dont toutes les génératrices sont horizontales. Imaginons que cette surface ait été construite au-dessus de la fig. 7. Menons un plan horizontal à la hauteur de 500 mm.; il coupe la surface de tension suivant une courbe horizontale. Cette courbe d'intersection donne évidemment tous les liquides dont la tension de vapeur est 500 mm.; la courbe 500 doit donc être la projection de cette courbe d'intersection. Si l'on mène un plan horizontal à la hauteur de 300 mm., son intersection avec la surface de tension est une courbe dont la projection est représentée par $a_1 c_1 c_2 b_1$ (fig. 7), et cette section passe par les deux parties de la surface. La courbe d'intersection extérieure à la courbe binodale a comme projections $a_1 c_1$ et $c_2 b_1$: la portion intérieure à la courbe binodale, c. à d. la surface réglée, est coupée suivant la génératrice qui se projette en $c_1 c_2$.

On pourrait aussi représenter les tensions des diverses vapeurs, et l'on obtiendrait ainsi une surface que je nommerai surface de pression des vapeurs pour la distinguer de la précédente. Ces deux surfaces ne coïncident évidemment pas. Si l'on mène un plan horizontal à une hauteur de 300 mm., on obtient deux courbes d'intersection, l'une avec la surface de tension de vapeur des liquides, l'autre avec la surface de pression des vapeurs. Les projections de ces deux courbes d'intersection doivent avoir l'allure représentée fig. 6. La projection de la courbe d'intersection avec la surface de tension des liquides constitue la courbe de vaporisation $a_1 c_1 c_2 b_1$, la projection de la courbe d'intersection avec la surface de pression des vapeurs est la courbe de condensation $a c b$. En général les deux surfaces sont donc entièrement séparées. Si l'on

veut se former une idée de la forme de la surface de tension des vapeurs, on ne doit pas oublier qu'il y a une discontinuité au point *c* où les deux branches *ac* et *bc* passent l'une dans l'autre.

Bien qu'en général les deux surfaces soient totalement séparées, elles peuvent cependant présenter quelques points communs. Ces points communs se présentent là où un liquide est en équilibre avec une vapeur de même composition, puisqu'alors la tension de vapeur du liquide est la même que la pression de la vapeur de même composition. Sur la fig. 7 cela est le cas en quatre points, notamment aux trois sommets du triangle et au point *M*. Considérons p. ex. le point *Ac*. Quand le liquide se compose d'acétone pure, il en est évidemment de même de la vapeur; les deux surfaces doivent donc avoir un point commun qui se projette en *Ac*. Le même raisonnement s'applique aux points *E* et *Ph*. Le liquide binaire *M* peut être en équilibre avec une vapeur de même composition; en ce point la tension de vapeur est un maximum. Les deux surfaces se touchent donc en un point situé à une hauteur de 127 mm. au-dessus du point *M*. Les deux surfaces n'ont pas d'autres points communs en dehors des quatre dont il vient d'être question.

Il est évident que les deux surfaces se déplacent par variation de température. Par élévation de température toutes deux se déplacent vers le haut en même temps que la forme varie; comme on le reconnaît à la fig. 9, la forme de la surface de tension des liquides est autre à 75° qu'à 56,5°. A 75° notamment, la surface réglée ne s'étend plus jusqu'au plan limite *E—Ph*, comme c'est encore le cas à 56,5°.

XII. Les courbes de vaporisation et de condensation sous une pression de 380 mm.

En considérant tantôt les courbes de vaporisation dans le triangle, j'ai maintenu constante la température et laissé varier la pression. Je vais maintenant supposer que la pression reste constante.

Je commence par prendre une pression de 380 mm., puisque cette pression nous donne une bonne idée des phénomènes.

Demandons-nous: quels sont les liquides binaires et ternaires qui

bouillent sous cette pression à 50°, ou, en d'autres termes, quels liquides sont en équilibre avec une vapeur dans ces circonstances? Pour résoudre cette question, nous revenons à la fig. 5, qui se rapporte à 380 mm. de pression. Imaginons dans cette figure une droite horizontale qui corresponde à 50°; cette droite coupe quelques-unes des courbes, notamment les courbes 31,82, 50,17, 67,05, 82,94 et 100. Les points d'intersection déterminent les liquides dont la tension de vapeur à 50° est 380 mm. De plus, dans le système binaire eau-phénol il y a encore un liquide qui a à 50° une tension de vapeur de 380 mm. Si l'on calcule les compositions de ces liquides de la manière indiquée plus haut, nous trouvons le tableau suivant:

Tableau 39.

Liquides qui ont à 50° une tension de vapeur de 380 mm.

% *E*	73,2	66,6	43,6	24,0	11,6	0
% *Ac*	26,8	31,0	44,0	53,8	56,2	60,2
% *Ph*	0	2,4	12.4	21,7	32,2	39,8

Sur la fig. 11, la courbe de vaporisation à 50° est représentée par la courbe à côté de laquelle est marqué 50°. A cette courbe appartient évidemment une courbe de condensation, plus rapprochée que la première du sommet *Ac* du triangle. Je n'ai toutefois pas représenté la courbe de condensation.

On voit aisément, d'après les considérations précédentes, que l'on a de nouveau trois champs à distinguer, savoir 1. le champ vapeur, entre la courbe de condensation et le sommet *Ac*, 2. le champ hétérogène, entre les courbes de vaporisation et de condensation, et 3. le champ liquide, constitué par cette partie du triangle qui s'étend du côté de la courbe de vaporisation où est situé le côté *E*—*Ph*.

J'ai déduit les courbes de vaporisation sous 380 mm. pour quelques autres températures encore. Toutes s'obtiennent au moyen de la fig. 5, de la même manière dont nous venons de le faire pour 50°. On trouve les déterminations dans le tableau suivant:

Tableau 40.

Les courbes de vaporisation à diverses températures
sous une pression de 380 mm.

°/₀ *E*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
	Temp. = 44°.	
49,0	51,0	0
31,1	63,1	5,8
14,6	70.8	14,6
0	72,4	27,6
	Temp. = 50°.	
73,2	26,8	0
66,7	31,0	2,4
43,6	44,0	12,4
24,0	53,8	21,7
11.6	56,2	32,2
0	60,2	39,8
	Temp. = 56,5°.	
85,0	15,0	0
83,7	15,5	0,8
73,0	21,2	5,8
*59,3	27,7	13,0
*37,0	37,0	26,0
20,9	42,5	36,6
9,4	45,4	45,2
0	51,0	49,0
	Temp. = 68°.	
95,0	5,0	0
86,0	7,5	6,5
*83,9	8,5	7,6
69,1	12,7	18,2
55,8	16,2	28,0
42,8	20,0	37,2
*26,0	24,8	49,2
24,3	24,5	51,2
13,7	27,9	58,4
6,7	32,3	61,0
0	40,2	59,8
	Temp. = 75°.	
98,2	1,8	0
*85,5	4,0	10,5
69,9	6.1	24,0
49,8	9,2	41,0
38,8	11,2	50,0
*33,0	12,0	55,0
28,1	13,1	58,8
16,3	16,5	67,2
10,3	20,9	68,8
5,5	26,3	68,2
0	35,0	65,0
	Temp. = 81,4°.	
99,8	0,2	0
92,3	0	7,7
25,4	1,8	72,8
20,6	3,8	75,6
18,3	5,3	76,4
15,5	7,3	77,2
11,4	11,6	77,0
7,8	15,8	76,4
4,5	21,9	73,6
0	31,2	68,8
	Temp. = 86,0°.	
19,6	0	80,4
8,8	9,0	82,2
6,5	13,1	80,4
4,0	19,2	76,8
0	28,5	71,5

Les courbes de vaporisation à ces températures sont représentées fig. 11. Dans un travail théorique antérieur [1]) j'ai déduit que

„Par élévation de température les courbes de vaporisation se

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 123, 1902.

déplacent dans un sens tel que le champ vapeur devient plus grand et le champ liquide plus petit."

On reconnaît sur la figure que tel est bien le cas, du moins pour les courbes de vaporisation qui seules ont été représentées. Si l'on remarque p. ex. que le champ liquide pour 44° est situé du même côté de la courbe de vaporisation à 44° que le côté *E*—*Ph* du triangle, on voit que le champ liquide se resserre par élévation de température.

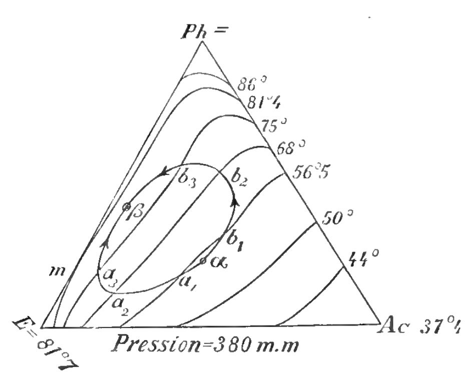


Fig. 11.

Si l'on détermine la courbe de vaporisation à 56,5°, on trouve qu'elle coupe la courbe binodale pour cette température en deux points, qui représentent des liquides dont la composition est indiquée par un astérisque dans le tableau 40 (sous 56,5°). Dans la fig. 2 ces deux liquides ont été représentés par a_1 et b_1; ces deux liquides coexistent donc, à 56,5° et sous 380 mm. de pression, non seulement entr'eux mais encore avec une vapeur.

La courbe de vaporisation de 68° aussi coupe la courbe binodale relative à cette température. Dans la fig. 11 les deux points d'intersection sont représentés par a_2 et b_2. Les compositions de ces liquides sont indiquées par un astérisque (sous 68°) dans le tableau 40. Entre ces deux solutions on en trouve encore trois autres; elles sont situées sur la droite $a_2 b_2$. C'est d'ailleurs à l'aide de ces trois liquides que j'ai déterminé les compositions de a_2 et b_2, en menant notamment une droite par les trois points représentatifs et en déterminant les points d'intersection avec la courbe binodale à 68°.

On trouve aussi que la courbe de vaporisation à 75° coupe la courbe binodale de cette température aux deux points a_3 et b_3, dont les compositions sont de nouveau affectées d'un astérisque dans le tableau 40 (sous 75°). Elles sont de nouveau déduites à l'aide des trois déterminations situées sur la droite $a_3 b_3$.

La courbe de vaporisation à 81,4° ne coupe plus la courbe binodale relative à cette température. A cette température et sous la pression de

380 mm., il est donc impossible d'obtenir deux couches liquides en équilibre avec une vapeur. Cette courbe de vaporisation présente toutefois ceci de particulier qu'elle touche le côté *E*– *Ph* du triangle au point *m*. Ce point correspond à un minimum de température dans le système binaire eau-phénol. Si l'on détermine notamment les points d'ébullition sous 380 mm. de tous les mélanges binaires formés d'eau et de phénol, on trouve un liquide *m* dont le point d'ébullition est minimum, savoir 81,4°. Le point d'ébullition de l'eau pure est 81°,7. Je n'ai pas déterminé celui du phénol pur, mais comme le point d'ébullition du phenol pur sous 12 mm. de pression est déjà d'environ 76°, sous une pression de 380 mm. il sera certainement supérieur à 100°.

A cette température le champ liquide se compose de deux parties qui se tiennent encore au point *m*. Par élévation de température ces deux parties se séparent, et l'une d'elles disparaît déjà à 81,7° au point *E*, pendant que l'autre devient de plus en petite parce que la courbe de vaporisation se rapproche de plus en plus du sommet *Ph*, ainsi qu'on le reconnaît à la courbe de vaporisation de 86°. Si l'on élève la température jusqu'au point d'ébullition du phénol sous 380 mm., la deuxième portion du champ liquide disparaît à son tour, et tous les mélanges possibles n'existent plus qu'à l'état de vapeur; le champ vapeur couvre alors tout le triangle.

Si l'on abaisse la température, le champ liquide apparaît d'abord en *Ph* et va en s'étendant; à 81,7° un deuxième champ liquide apparaît en *E*, et à 81°,4 ces deux champs se fusionnent en *m*; à des températures plus basses encore le champ liquide se rapproche du sommet *Ae*, et à 37,4° le champ liquide recouvre le triangle tout entier. Au-dessous de cette température les mélanges n'existent donc plus qu'à l'état liquide; une vapeur seule ou une vapeur en équilibre avec un liquide est désormais impossible.

XIII. Le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous la pression constante de 380 mm.

Dans le chapitre VIII j'ai considéré le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ à la température constante de 56,5°. Nous allons à présent l'examiner sous pression constante, savoir 380 mm. Ce système doit

évidemment être donné de nouveau par trois courbes, deux courbes de liquides et une courbe des vapeurs. Dans la fig. 11 j'ai bien dessiné les deux courbes de liquides, mais non la courbe des vapeurs. Ainsi que nous venons de le voir, les deux points a_1 et b_1 donnent les compositions des deux solutions conjuguées qui coexistent avec une vapeur à 56,5°. Les points a_1 et b_1 représentent donc deux liquides du système $L_1 + L_2 + V$. On voit de même que a_2 et b_2 sont deux liquides de ce système à 68° et que les points a_3 et b_3 sont deux liquides à 75°. L'une des courbes de liquides du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous la pression de 380 mm. devra donc passer par les points a_1, a_2 et a_3, l'autre par les points b_1, b_2 et b_3.

Nous avons trouvé tantôt que la courbe de vaporisation à 50° est toute entière extérieure à la courbe binodale de cette température, de sorte qu'il est impossible d'obtenir à cette température deux couches en équilibre entr'elles et avec une vapeur. Le système de trois phases n'existe donc plus à cette température, et doit disparaître par conséquent, entre 56,5° et 50°, par le fait que deux couches deviennent identiques. La composition de cette couche critique est représentée par α. D'un autre côté le système des trois phases doit se terminer aussi par élévation de température, soit dans une couche critique, soit sur le côté E—Ph quand les deux couches, ainsi que la vapeur, ne contiennent plus que de l'eau et du phénol. Cette dernière éventualité est pourtant impossible sous 380 mm. de pression puisque, dans le système binaire eau-phénol, la plus haute pression du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ n'est que de 220 mm., notamment à 68°, quand les deux couches deviennent identiques. Le système de trois phases binaires ne peut donc pas exister sous 380 mm. de pression, puisque sous cette pression toute la vapeur disparaît et qu'il ne subsiste plus que le système de deux phases $L_1 + L_2$.

Le système de trois phases ternaires $L_1 + L_2 + V$ ne se termine donc pas sur le côté E—Ph, mais en un point intérieur au triangle et représenté par β. On voit que ce liquide critique β correspond à une température supérieure à 75° et inférieure à 81,1°.

Le système de trois phases ternaires $L_1 + L_2 + V$ existe donc, sous la pression de 380 mm., entre deux températures bien déterminées, notamment entre les deux températures critiques des deux liquides critiques α et β. Posons pour fixer les idées $\alpha = 56°$ et $\beta = 80°$; ce sont là en effet approximativement les deux températures critiques. Cela n'est

toutefois vrai qu'aussi longtemps que la pression est de 380 mm.; car, si l'on modifie la pression, les deux points α et β se déplacent et les deux températures critiques changent également. J'y reviendrai encore. On peut d'ailleurs se faire une idée plus nette encore des phénomènes en représentant aussi les systèmes de trois phases ternaires $L_1 + L_2 + V$ à température constante, ce que j'ai fait précédemment pour les températures de 50, 56,5, 68 et 75°.

Considérons la fig. 12. La courbe indiquée par 50° donne les compositions des liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ à 50°. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, cette courbe se compose de deux branches: les deux courbes de liquides. Chacune de ces courbes se termine en un point du côté E—Ph et elles se raccordent au point K_2 qui représente le liquide critique. A chaque solution de l'une des courbes de liquides il en correspond une autre, sur l'autre courbe de liquides, avec laquelle elle peut être en équilibre, et ces deux solutions conjuguées sont en outre en équilibre avec une vapeur. Nous avons vu que la pression augmente, le long des deux courbes de liquides, à partir de K_2 dans la direction du côté E—Ph. En K_2 la pression n'est encore que de 305 mm., de sorte qu'il n'existe, sur les courbes de liquides, aucun point qui corresponde à 380 mm. de pression. A 50° l'équilibre dans le système $L_1 + L_2 + V$ n'existe donc pas sous 380 mm.

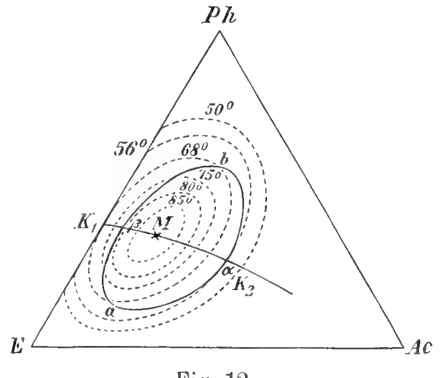


Fig. 12.

Elevons maintenant la température jusqu'à 56°; nous obtenons alors la courbe représentée par 56° sur la figure. On doit se figurer le liquide critique au point α où cette courbe coupe la courbe $K_1 M K_2$. Ce liquide critique a une tension de vapeur de 380 mm.; les autres liquides de la courbe auront donc des tensions de vapeur plus petites, puisque cette tension diminue le long des deux courbes de liquides à partir du liquide critique. A 56° le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ existe donc sous une pression de 380 mm., mais dans ces conditions les couches L_1 et L_2 sont encore identiques. Elevons la température jusqu'à 68°;

les deux courbes de liquides du système des trois phases sont données par la courbe 68°; cette courbe touche le côté $E—Ph$ au point K_1, qui représente un liquide critique avec une tension de vapeur de 220 mm. Le deuxième liquide critique, dont la tension de vapeur est 550 mm., est donné par l'intersection de la courbe 68° avec la courbe $K_1 M K_2$. Entre ces deux pressions critiques il existe donc une pression de 380 mm., c. à d. qu'à 68° il y a un état d'équilibre $L_1 + L_2 + V$ avec une tension de vapeur de 380 mm. Les deux couches liquides correspondantes sont représentées par a et b sur la figure. On trouve de la même manière qu'il doit y avoir, sur les deux courbes de liquides du système de trois phases à 75°, deux points qui correspondent à une tension de vapeur de 380 mm.; les deux pressions critiques sont notamment 685 et 310 mm. A cette température aussi il y a donc un état d'équilibre $L_1 + L_2 + V$ avec une tension de vapeur de 380 mm.

A 80° on obtient les deux courbes de liquides indiquées par 80° sur la figure; les liquides critiques sont de nouveau déterminés par les points d'intersections avec la courbe $K_1 M K_2$. La tension de vapeur de l'un de ces liquides critiques, savoir β, est 380 mm.; celle de l'autre liquide critique est plus élevée. A 80° on a donc encore un état d'équilibre $L_1 + L_2 + V$ avec une tension de vapeur de 380 mm., mais les deux couches sont identiques comme à 56°. A des températures plus hautes encore on obtient des courbes comme 85°, pour lesquelles les tensions de vapeur de tous les systèmes de trois phases $L_1 + L_2 + V$ sont plus élevées que 380 mm.: au-dessus de 80° il n'existe donc plus d'équilibre $L_1 + L_2 + V$ sous une pression de 380 mm.

Menons à présent une courbe par tous les points représentatifs des liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V_1$ sous une pression de 380 mm.; nous obtenons ainsi la courbe $\alpha a \beta b$, c. à d. les deux courbes de liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous pression constante.

D'après ce qui précède, la courbe $K_1 \beta M \alpha K_2$ est la courbe des liquides critiques ou la courbe des points de plissement. Dans le chapitre X nous avons considéré la tension de vapeur du liquide critique comme fonction de la température. On voit sur la fig. 12 que la température augmente à partir de K_1 dans la direction de M et à partir de K_2 également vers M. La tension de vapeur s'élève dans les mêmes directions; toutefois, le maximum de tension de vapeur ne coïncide pas avec le maximum de température, comme je l'ai déjà dit tantôt et comme nous le verrons plus tard par un examen théorique de la question.

Dans ce qui précède nous avons trouvé les courbes de liquides du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous 380 mm. de pression; si l'on modifie la pression, on obtient d'autres courbes; par augmentation de pression les deux points α et β se rapprochent notamment l'un de l'autre, tandis qu'ils s'écartent l'un de l'autre par abaissement de pression. Sous une pression de 220 mm. β coïncide avec K_1, et à des pressions plus basses encore ce liquide critique a disparu.

La fig. 12 nous présente donc la relation entre trois états d'équilibre, savoir:

1. Le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ à tempéra‘ure constante,
2. Le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous pression constante,
3. Le système $L + V$, où L est un liquide critique, donc: la courbe des liquides critiques sous sa propre tension de vapeur.

XIV. Les courbes de vaporisation sous la pression de 760 mm.

De la même manière que nous avons déduit les courbes de vaporisation sous la pression de 380 mm., nous pouvons trouver ces courbes sous la pression de 760 mm. On n'a qu'à dessiner à cet effet, au lieu de la fig. 5 qui se rapporte à 380 mm., une figure analogue relative à 760 mm., ce qui peut se faire à l'aide des tableaux 23 à 30. Dans le tableau suivant on trouve les courbes de vaporisation déduites de cette manière:

Tableau 41.

Les courbes de vaporisation pour diverses températures sous une pression de 760 mm.

°/₀ E	°/₀ Ac	°/₀ Ph
	Temp. = 60°.	
24,0	76,0	0
16,5	80,3	3,2
0	83,8	16,2
	Temp. = 62°.	
41,2	58,8	0
32,1	65,1	2,8
15,2	73,8	11,0
0	77,8	22,2
	Temp. = 68°.	
72,4	27,6	0
66,8	31,2	2,0
44,6	45,0	10,4
26,5	53,9	19,6
12,1	58,7	29,2
0	65,2	34,8
	Temp. = 75°.	
85,5	14,5	0
83,6	15,4	1,0

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
72,8	21,2	6,0
59,2	27,6	13,2
37,0	37,4	25,6
21,1	42,9	36,0
9,7	46,8	43,5
0	53,6	46,4

Temp. = 80°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
90,4	9,6	0
78,0	14,4	7,6
66,0	19,2	14,8
52,4	24,4	23,2
31,3	31,5	37,2
17,7	35,9	46,4
8,3	40,5	51,2
0	48,8	51,2

Temp. = 85°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
94,0	6,0	0
88,4	7,6	4,0
70,5	13,0	16,5
58,2	16,8	25,0
44,8	20,8	34,4
25,9	26,1	48,0
14,8	30,0	55,2
7,3	35,1	57,6
0	44,4	55,6

Temp. = 92°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
97,2	2,8	0
73,8	6,4	19,8
54,0	10,0	36,0
42,6	12,4	45,0
30,8	14,4	54,8
18,3	18,5	63,2
11,2	22,8	66,0
6,0	29,0	65,0
0	39,0	61,0

Temp. = 96°.

% *E*	% *Ac*	% *Ph*
98,8	1,2	0
54,9	4,7	40,4
36,8	6,8	56,4
28,7	8,3	63,0
22,4	10,4	67,2
14,2	14,3	71,5
9,5	19,3	71,2
5,3	25,7	69,0
0	36,2	63,8

Ces courbes sont dessinées dans la fig. 13. A des températures inférieures à 56,5° le champ liquide recouvre le triangle tout entier; sous la pression d'une atmosphère tous les mélanges n'existent donc qu'à l'état liquide. Si l'on élève la température jusqu'à 56,5° il en est encore ainsi, mais l'acétone pure peut déjà exister à l'état de vapeur. A 60° le champ liquide est déjà devenu un peu plus petit, comme on le voit sur la figure; seuls les mélanges situés dans la petite partie du triangle placée à la droite de la courbe 60° sont complètement gazeux, ou bien ils se séparent en vapeur et en liquide. Ainsi qu'on le reconnaît aux courbes de vaporisation de 62, 68, 75, 80, 85, 92 et 96°, l'élévation de température diminue continuellement le champ liquide et les courbes de vaporisation se rapprochent de plus en plus du côté *E—Ph* du triangle. Pour rendre la figure un peu plus claire, j'ai placé les points terminaux des courbes de 92° et 96° sur le côté *E—Ac* un peu plus loin du point *E* que ne le veut le tableau 41. Si l'on augmente la température encore davantage on doit trouver une courbe de vaporisation qui touche le côté

E—Ph en un point *m*. Sous une pression de 380 mm. cette courbe de vaporisation correspondait à 81,4°; sous la pression de 760 mm. je n'ai pas déterminé cette température. Elle doit toutefois être inférieure à 100°, c. à d. le point d'ébullition de l'eau pure, puisque *m* est un minimum des points d'ébullition des mélanges binaires d'eau et de phénol. J'admettrai pour cette température la valeur de 99°. A cette température le champ liquide se compose de deux parties qui se fusionnent encore au point *m*. On voit qu'à 99° le champ liquide est déjà très petit, de sorte qu'il n'y a plus qu'un petit nombre de mélanges qui restent liquides à cette température.

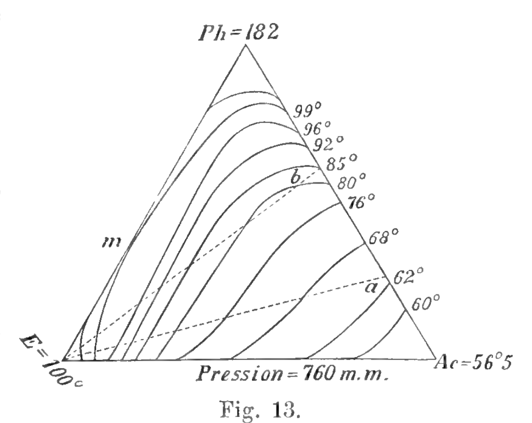


Fig. 13.

A des températures plus hautes encore le champ liquide est séparé en deux portions, dont l'une disparaît déjà à 100° au sommet *E*. L'autre se resserre encore par élévation de température; la courbe de vaporisation se rapproche donc de plus en plus du sommet *Ph*, en quel point la deuxième portion du champ liquide disparaît à la température d'ébullition du phénol pur, c. à d. à ± 182°. Ainsi donc, tandis qu'au dessous de 56,5° les trois composantes, ainsi que tous les mélanges binaires et ternaires n'existent qu'à l'état liquide, au-dessus de 182° tous n'existent qu'à l'état de vapeur.

Sous la pression à laquelle la fig. 13 se rapporte, c. à d. sous 760 mm., peut aussi se présenter le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$. Si l'on dessine sur la fig. 13 les deux courbes de liquides de ce système, on trouve qu'elles sont toutes deux comprises entre celles de la fig. 11, c. à d. relatives à une pression de 380 mm. Quelques-unes des courbes de vaporisation de la fig. 13 contiennent donc une petite portion rectiligne.

Si l'on compare entr'elles les formes des diverses courbes de vaporisation, on observe une transformation graduelle. La courbe de vaporisation de 60° a une toute autre forme que celle de 99°; les courbes intermédiaires présentent toutes les formes de transition. Divers phéno-

mènes, que je considérerai dans la suite, dépendent de la forme et des changements de forme de ces courbes de vaporisation.

XV. Influence de substances étrangères sur le point d'ébullition de mélanges binaires.

Si l'on ajoute une troisième composante à un mélange binaire, le point d'ébullition peut être élevé ou abaissé.

Prenons p. ex. des mélanges d'acétone et de phénol et ajoutons-y de l'eau. Ainsi que nous le verrons tantôt le point d'ébullition de certains mélanges sera élevé; il sera abaissé pour d'autres.

La fig. 13 permet de voir comment ces élévations ou abaissements des points d'ébullition dépendent de la forme des courbes de vaporisation.

Comme la fig. 13 se rapporte à une pression de 760 mm., nous supposerons que tous les points d'ébullition soient déterminés sous cette pression.

Prenons p. ex. de l'acétone pure et ajoutons-y de l'eau. Nous nous déplaçons donc sur le côté *Ac*—*E*, de *Ac* vers *E*. Nous rencontrons ainsi successivement les points terminaux de courbes de vaporisation relatives à des températures de plus en plus élevées; le point d'ébullition s'élève donc, et notamment de 56,5 à 100°. Si l'on part de phénol pur et qu'on y ajoute de l'eau, on se meut de *Ph* vers *E*. Ainsi qu'on le reconnaît aux courbes de vaporisation, le point d'ébullition est d'abord abaissé de 182 à 99° (en *m*), après quoi il s'élève de nouveau jusqu'à 100°.

Prenons maintenant un mélange binaire, contenant du phénol et de l'acétone. Soient 75,3 % la proportion d'acétone et 24,7 % la proportion de phénol dans ce mélange. Dans la figure ce liquide est représenté par *a*; son point d'ébullition est 62,9°. Si nous ajoutons de l'eau à ce mélange binaire, le point qui représente le nouveau mélange se déplace le long de la droite *aE* de *a* vers *E*. Ainsi qu'on le reconnaît à la fig. 13, où j'ai dessiné la droite *aE*, cette droite coupe à partir de *a* successivement des courbes de vaporisation relatives à des températures de plus en plus élevées. Il suit de là que

„Si l'on ajoute de l'eau à un mélange binaire contenant 75,3 % d'acétone et 24,7 % de phénol le point d'ébullition s'élève".

J'ai pu constater par l'expérience qu'il en est réellement ainsi, en ajoutant de l'eau à un pareil mélange et en déterminant les points d'ébullition. Ces déterminations sont contenues dans le tableau suivant:

Tableau 42.

Points d'ébullition des liquides où le rapport acétone: phénol = 75,3 : 24,7.

% *E*	0	11,09	17,45	24,26	29,87	35,0	41,22	53,89	61,53
T	62,9°	64,3°	65,7°	67,0°	67,9°	68,6°	69,5°	71,4°	72,7°
% *E*	68,07	75,64	83,10	100					
T	74,1°	76,1°	79,4°	100°.					

Sous 0 % on trouve évidemment le point d'ébullition du mélange binaire; sous 100 % le point d'ébullition de l'eau pure, c. à d. 100°. On voit qu'en effet le point d'ébullition s'élève par l'addition d'eau. Si l'on porte sur la droite *aE* les compositions des mélanges et leurs points d'ébullition, on obtient un résultat qui est d'accord avec l'allure des courbes de vaporisation.

Si l'on prend un mélange binaire avec une plus forte proportion de phénol, les phénomènes sont tout autres. Prenons p. ex. un mélange contenant 44,49 % d'acétone et 55,51 % de phénol, représenté par *b* sur la fig. 13. Par addition d'eau, le point qui représente le mélange se déplace le long de la droite *bE*, notamment de *b* vers *E*. Le liquide *b* a comme point d'ébullition 84,8°. Si l'on va de *b* vers *E*, on voit d'après la figure que l'on coupe en deux points la courbe de vaporisation de 80°. En ajoutant de l'eau on commence donc par abaisser le point d'ébullition jusqu'à 80°, et il y a deux quantités d'eau telles que leur addition abaisse d'autant le point d'ébullition. Ces deux quantités sont évidemment données par les deux points d'intersection. Supposons que nous ayons dessiné entre les deux courbes de vaporisation 75° et 80° de la fig. 13 quelques autres courbes encore. Une d'entr'elles devra toucher la droite *bE*; c'est, comme nous le verrons tantôt, la courbe de vaporisation de 79,8°. Les courbes de vaporisation comprises entre 80° et 79,8° coupent donc la droite *Eb* en deux points; les courbes relatives à des températures plus basses ne la coupent plus.

Déplaçons-nous maintenant le long de la droite *bE* de *b* vers *E*; nous

rencontrons d'abord des courbes de vaporisation comprises entre 84,8° et 79,8°, nous touchons cette dernière, puis nous coupons de nouveau des courbes de vaporisation relatives à des températures plus élevées, savoir de 79,8° à 100°. Nous obtenons donc que

„En ajoutant de l'eau à un système binaire contenant 44,49 % d'acétone et 55,51 % de phénol, le point d'ébullition s'abaisse d'abord de 84,8 à 79,8° et s'élève ensuite jusqu'à 100°".

La confirmation expérimentale en est fournie par le tableau 43. J'ai notamment ajouté de l'eau à un pareil mélange et j'ai déterminé le point d'ébullition après chaque nouvelle addition.

Tableau 43.

Points d'ébullition des liquides où le rapport acétone: phénol = 14,49 : 55,51.

$^0/_0$ *E*	0	3,8	7,8	11,5	14,9	20,16	25,29	29,96
T	84,8°	81,2°	80,0°	79,9°	79,8°	80,0°	80,5°	81,0°
$^0/_0$ *E*	34,15	36,98	54,87	67,67	74,78	87,97	100	
T	81,4°	81,7°	83,2°	84,6°	86,8°	89,4°	100°.	

Je dois faire remarquer que la pression n'était pas toujours 760 mm. mais variait de quelques mm.

Si la proportion de phénol dans le mélange binaire est encore plus forte, *b* se rapproche de *Ph*, et la droite *bE* tend de plus en plus à coïncider avec le côté *Ph—E*. Supposons que la droite *Eb* coïncide d'abord avec le côté *E—Ac* du triangle. Déplaçons maintenant *b* de *Ac* vers *Ph*, de sorte que la droite *Eb* passe de la position *E—Ac* à la situation *E—Ph*.

Pour de faibles proportions de phénol dans le mélange binaire l'addition d'eau entraîne une élévation du point d'ébullition; pour de fortes proportions de phénol il y a abaissement du point d'ébullition qui atteint un minimum. A mesure que le point *b* se rapproche davantage du sommet *Ph*, ce minimum de température s'élève et atteint finalement 99°, notamment quand *Eb* coïncide avec *E—Ph*. Si l'on ajoute de l'eau au liquide *a*, le point d'ébullition s'élève; il s'abaisse au contraire si l'on ajoute de l'eau à *b*. Il faut donc qu'il existe entre *a* et *b* un liquide dont le point d'ébullition ne change pas quand on y ajoute de l'eau. Il n'en est toutefois ainsi que pour des quantités d'eau infiniment petites. Ce point est situé à peu près là où la courbe de vaporisation de 68° se

termine sur le côté *Ac—Ph*. Si l'on mène notamment une droite par ce point et le sommet *E*, cette droite touche la courbe de vaporisation de 68° en son point d'arrêt. Le liquide représenté par ce point contient environ 65,2 % d'acétone et 34,8 % de phénol. Si l'on ajoute un peu d'eau à ce liquide, on reste sur la courbe de vaporisation relative à 68°, aussi longtemps du moins que la quantité d'eau ajoutée est très petite, et le point d'ébullition ne change pas.

Considérons maintenant une droite allant de *E* vers un point du côté *Ac—Ph*, situé dans le voisinage immédiat du point d'arrêt dont il vient d'être question, et notamment du côté où la proportion de phénol augmente. On conçoit que cette droite doit être tangente à une des courbes de vaporisation, et que ce point de contact doit être très voisin du côté *Ac—Ph*. Si l'on ajoute de l'eau à un pareil mélange binaire, le point d'ébullition commence par s'abaisser un peu pour s'élever ensuite.

D'après ce qui précède, le mélange binaire avec 34,8 % de phénol et 65,2 % d'acétone constitue une limite. Si l'on a notamment un mélange binaire avec moins de phénol, l'addition d'eau élève son point d'ébullition, mais, si le mélange contient plus de phénol que 34,8 %, l'addition d'eau abaisse d'abord le point d'ébullition pour le relever ensuite. Tout ceci ne se rapporte toutefois qu'à 760 mm.; si l'on modifie la pression, les courbes de vaporisation changent de position et de forme, et la composition du liquide limite est également une autre, comme on le voit p. ex. à la fig. 11 qui se rapporte à une pression de 380 mm.

Occupons-nous maintenant de l'influence de l'addition de phénol sur le point d'ébullition d'une solution aqueuse d'acétone. Dans la fig. 13 nous devons donc mener des droites par le sommet *Ph*. Le côté *Ph—E* touche la courbe de vaporisation de 99° au point *m*. Par addition de phénol le point d'ébullition de l'eau doit donc s'abaisser d'abord jusqu'à 99°, après quoi il s'élève. Si l'on mène une droite par *Ph* et un point sur le côté *E—Ac* pris dans le voisinage de *E*, cette droite touchera également une courbe de vaporisation; mais, à mesure que cette droite s'écarte du point *E*, le point de contact se rapproche de plus en plus du côté *E—Ac* et finit par coïncider avec ce côté. Si la droite en question s'écarte davantage du point *E*, elle ne sera plus tangente à une courbe de vaporisation, et l'addition de phénol n'entraînera plus qu'une

élévation du point d'ébullition. Je n'ai pas déterminé cette solution limite; il résulte cependant des déterminations existantes que la proportion d'acétone y doit être faible, plus petite même que 5 %. Nous voyons donc que

„Si l'on ajoute du phénol à une solution aqueuse d'acétone, le point d'ébullition s'élève quand la solution contient plus d'acétone qu'une certaine solution limite; mais, si la proportion d'acétone y est plus faible, le point d'ébullition est d'abord abaissé, atteint un minimum et est élevé ensuite."

Prenons maintenant des solutions aqueuses de phénol, donc des points sur le côté *E—Ph*, et ajoutons-y de l'acétone. Nous devons donc considérer des droites qui joignent des points du côté *E—Ph* au sommet *Ac*. Parmi ces droites il n'y en a aucune qui soit tangente à une courbe de vaporisation; on n'observera donc ni maximum ni minimum de point d'ébullition. L'addition d'acétone entraînera donc toujours un abaissement du point d'ébullition. Nous trouvons ainsi que

„Si l'on ajoute de l'acétone à une solution aqueuse de phénol, le point d'ébullition est abaissé."

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

SUR LES CONDITIONS D'EXISTENCE D'UN MINIMUM DE TEMPÉRATURE CRITIQUE CHEZ UN SYSTÈME TERNAIRE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 20) j'ai déjà déduit pour un système binaire quelle est la condition de l'existence d'un minimum de température critique. En partant de la forme que j'ai admise pour l'équation d'état on trouve notamment:

$$RT_{cr} = \frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x},$$

si l'on représente par T_{cr} la température à laquelle le maximum et le minimum de l'isotherme coïncident; en discutant les conditions de coexistence j'ai fait voir que les phénomènes critiques d'un système binaire sont différents, il est vrai, de ceux présentés par une substance unique, mais que, dans le cas où la valeur de T_{cr}, déterminée par l'équation précédente, est un minimum, ils diffèrent si peu de ceux présentés par une substance pure que cette équation peut être considére comme déterminant d'une façon suffisamment précise les éléments critiques du mélange accessibles à l'expérience. Chez un système ternaire aussi les phénomènes critiques diffèrent de ceux d'une substance simple, et on peut même s'attendre à ce que les différences soient plus considérables que pour un système binaire. Mais ici encore l'écart n'est pas tellement grand que les conditions d'existence d'un minimum de $\frac{a_{xy}}{b_{xy}}$ puissent être notablement différentes de celles pour l'existence d'un minimum de la température critique que l'on observe.

Chez un système binaire j'ai cherché cette condition en me demandant

dans quelles circonstances l'expression $\frac{a_x}{b_x}$, considérée comme fonction de x, prend une valeur minima, c'est à dire que j'ai discuté l'équation:

$$\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx} = 0.$$

Pour trouver cette condition pour un système ternaire on devrait discuter d'une manière analogue les équations

$$\frac{d\frac{a_{xy}}{b_{xy}}}{dx} = 0$$

et

$$\frac{d\frac{a_{xy}}{b_{xy}}}{dy} = 0.$$

Je suivrai toutefois une voie un peu différente, conduisant plus rapidement au but, et donnant des résultats plus nets.

Si l'on pose, pour un système binaire,

$$\frac{a_1(1-x)^2 + 2\,a_{12}\,x(1-x) + a_2\,x^2}{b_1(1-x)^2 + 2\,b_{12}\,x(1-x) + b_2\,x^2} = \lambda\,,$$

l'équation

$$(a_1 - \lambda b_1)(1-x)^2 + 2\,(a_{12} - \lambda b_{12})\,x(1-x) + (a_2 - \lambda b_2)\,x^2 = 0$$

fait connaître la valeur de x pour laquelle $\frac{a_x}{b_x}$ prend la valeur donnée λ.

Nous trouvons ainsi

$$\frac{x}{1-x} = \frac{a_{12} - \lambda b_{12}}{a_2 - \lambda b_2} \pm \sqrt{\left\{\frac{(a_{12} - \lambda b_{12})^2 - (a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2)}{(a_2 - \lambda b_2)^2}\right\}}.$$

Dès que

$$(a_{12} - \lambda b_{12})^2 - (a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2) < 0\,,$$

$\frac{x}{1-x}$ est imaginaire. Cela n'est jamais le cas quand λ est compris entre

$\frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_2}{b_2}$. Ce n'est que quand λ prend une valeur supérieure ou inférieure à ces deux quantités qu'il peut en être ainsi.

Si nous posons

$$(a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2) - (a_{12} - \lambda b_{12})^2 = 0, \tag{1}$$

cette équation détermine le minimum de λ. Si dans cette équation nous remplaçons λ par

$$\frac{a_1}{b_1} \text{ ou } \frac{a_2}{b_2}$$

le premier membre est négatif. Si nous posons

$$\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}$$

le signe est le même que celui de l'expression $(a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2)$. Si $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ est maintenant plus petit que $\frac{a_1}{b_1}$ et que $\frac{a_2}{b_2}$, le second membre est positif. Il doit donc exister une valeur de λ qui satisfasse à l'équation (1), c. à d. qui rende minima l'expression $\frac{a_x}{b_x}$. Cette valeur est comprise entre $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ et $\frac{a_1}{b_1}$, ou bien entre $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ et $\frac{a_2}{b_2}$ si $\frac{a_2}{b_2} < \frac{a_1}{b_1}$.

Dans le cas où $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$, les mêmes remarques relatives aux changements de signe s'appliquent au premier membre de l'équation (1), et la valeur de λ qui annulle le premier membre est également comprise entre $\frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_{12}}{b_{12}}$, ou bien entre $\frac{a_2}{b_2}$ et $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ si $\frac{a_2}{b_2} > \frac{a_1}{b_1}$. Une valeur minima de λ est donc telle que $\lambda_m > \frac{a_{12}}{b_{12}}$ et une valeur maxima telle que $\lambda_m < \frac{a_{12}}{b_{12}}$. Si λ prend la valeur λ_m on a en outre

$$\frac{x}{1-x} = -\frac{a_{12} - \lambda_m b_{12}}{a_2 - \lambda_m b_2},$$

et

$$\frac{1-x}{x} = \frac{a_{12} - \lambda_m b_{12}}{a_1 - \lambda_m b_1}.$$

Comme $\frac{x}{1-x}$ doit être positif, x devant être compris entre 0 et 1, $a_{12}-\lambda_m b_{12}$ a un signe contraire de celui de $a_1-\lambda_m b_1$ et $a_2-\lambda_m b_2$, ainsi qu'il résulte de l'ordre de succession que nous venons de trouver pour les valeurs de λ_m et $\frac{a_{12}}{b_{12}}$.

On serait arrivé du reste à la même conclusion en écrivant la relation $a_x = \lambda b_x$ sous la forme:

$$\frac{\{(a_1-\lambda b_1)(1-x)+(a_{12}-\lambda b_{12})x\}^2}{a_1-\lambda b_1}+x^2\left\{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{(a_1-\lambda b_1)}\right\}=0.$$

Si $a_1-\lambda b_1$ est notamment positif, il est impossible de satisfaire à cette équation en attribuant au coefficient de x^2 une valeur positive, donc en admettant:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2>0.$$

Si le coefficient de x^2 est nul, il n'est possible de satisfaire à cette équation qu'en posant:

$$(a_1-\lambda b_1)(1-x)+(a_{12}-\lambda b_{12})x=0.$$

Si par contre $a_1-\lambda b_1$ est négatif, il n'est pas possible de satisfaire à cette équation quand le coefficient de x^2 est négatif. On retrouve dans ce cas

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2>0.$$

Si nous avons donc la relation

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2>0,$$

λ est inférieur à la valeur minima de $\frac{a_x}{b_x}$, ou supérieur à la valeur maxima.

Nous devons toutefois distinguer entre une valeur minima de λ qui se présente quand $\frac{x}{1-x}$ est positif, et une valeur minima de λ qui correspond à une valeur négative de $\frac{x}{1-x}$. La première, qui peut réellement

exister, exige que $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ soit plus petit que $\frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_2}{b_2}$. La seconde n'est évidemment pas réalisable.

En résolvant l'équation

$$(a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2) - (a_{12} - \lambda b_{12})^2 = 0$$

on trouve

$$= \frac{-(a_1 b_2 + a_2 b_1 - 2 a_{12} b_{12}) \pm \sqrt{\{a_2 b_1 - a_1 b_2)^2 + 4(a_1 b_{12} - a_{12} b_1)(a_2 b_{12} - b_2 a_{12})\}}}{2(b_1 b_2 - b_{12})^2}.$$

Il est possible de satisfaire à cette équation par une valeur réelle de λ dès que

$$\frac{b_1 b_2}{4 b_{12}^2}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right)^2 + \left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{12}}{b_{12}}\right)\left(\frac{a_2}{b_2} - \frac{a_{12}}{b_{12}}\right) > 0.$$

Tel est certainement le cas si $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ est inférieur à $\frac{a_1}{b_1}$ et à $\frac{a_2}{b_2}$, mais il peut en être ainsi même dans le cas contraire. Admettons que l'on ait $\frac{a_1}{b_1} < \frac{a_{12}}{b_{12}}$ et $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$. Aussi longtemps que

$$\left(\frac{a_{12}}{b_{12}} - \frac{a_2}{b_2}\right)\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{12}}{b_{12}}\right) < \frac{b_1 b_2}{4 b_{12}^2}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right)^2,$$

il y a bien une valeur minima de λ, mais, ainsi que nous venons de le voir, elle appartient à une valeur négative de $\frac{x}{1-x}$. On arrive à la même conclusion en partant de l'équ. p. 20 de Cont II.

Pour un système ternaire on peut écrire l'équation $\frac{a_{xy}}{b_{xy}} = \lambda$ sous la forme

$$(a_1 - \lambda b_1)(1-x-y)^2 + (a_2 - \lambda b_2)x^2 + (a_3 - \lambda b_3)y^2 + \\ + 2(a_{12} - \lambda b_{12})x(1-x-y) + \\ + 2(a_{13} - \lambda b_{13})x(1-x-y) + 2(a_{23} - \lambda b_{23})xy = 0.$$

Ecrivons le premier terme comme une somme de trois carrés, p. ex.:

$$\frac{[(a_1-\lambda b_1)(1-x-y)+(a_{12}-\lambda b_{12})x+(a_{13}-\lambda b_{13})y]^2}{(a_1-\lambda b_1)}+$$

$$+\frac{\left[x\left\{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}\right\}+y\left\{(a_{23}-\lambda b_{23})-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})}{a_1-\lambda b_1}\right\}\right]^2}{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}}+$$

$$+y^2\left\{(a_3-\lambda b_3)-\frac{(a_{13}-\lambda b_{13})^2}{a_1-\lambda b_1}-\frac{\left[(a_{23}-\lambda b_{23})-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})}{a_1-\lambda b_1}\right]^2}{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}}\right\}=0.$$

Si $a_1-\lambda b_1>0$ et $(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)>(a_{12}-\lambda b_{12})^2$, il n'est pas possible de satisfaire à cette équation aussi longtemps que le coefficient de y^2 est positif. Si la valeur de ce coefficient s'abaisse jusqu'à 0, il n'y a qu'un système de valeurs de x et y qui satisfasse à l'équation, notamment celui qui annulle les deux autres carrés. Si le coefficient de y^2 est négatif, il y a un lieu géométrique (une ligne du second degré) donnant tous les mélanges pour lesquels $\lambda=\frac{a_{xy}}{b_{xy}}$ a la même valeur. Si ce lieu géométrique se réduit à un point, comme cela arrive quand le coefficient de y^2 est nul, λ est un minimum en ce point ou maximum. La valeur minima de λ satisfait donc à l'équation

$$\{(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2\}\{(a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_3)-(a_{13}-\lambda b_{13})^2\}-$$
$$-\{(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})-(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})\}^2=0,$$

ou

$$\begin{vmatrix} a_1-\lambda b_1, & a_{12}-\lambda b_{12}, & a_{13}-\lambda b_{13} \\ a_{12}-\lambda b_{12}, & a_2-\lambda b_2, & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_{13}-\lambda b_{13}, & a_{23}-\lambda b_{23}, & a_3-\lambda b_3 \end{vmatrix}=0 \qquad (2)$$

Pour déterminer les valeurs de x et y on a d'ailleurs l'équation

$$(a_1-\lambda b_1)(1-x-y)+(a_{12}-\lambda b_{12})x+(a_{13}-\lambda b_{13})y=0$$

et celle que l'on obtient en égalant à zéro l'autre carré.

Mais, si l'on avait mis d'une autre façon le premier membre de l'équation $a_{xy}-\lambda b_{xy}=0$ sous la forme d'une somme de trois carrés, on aurait obtenu, pour déterminer x et y, les deux équations suivantes:

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(1-x-y)+(a_2-\lambda b_2)x+(a_{23}-\lambda b_{23})y=0$$

et

$$(a_{13}-\lambda b_{13})(1-x-y)+(a_{23}-\lambda b_{23})x+(a_3-\lambda b_3)y=0.$$

En éliminant $1-x-y$, x et y de ces trois équations qui sont linéaires par rapport à ces trois quantités, on retrouve l'équation (2).

Pour la détermination de x et y on peut déduire de ces trois équations les relations suivantes:

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_{12}-\lambda b_{12}, & a_{13}-\lambda b_{13} \\ a_2-\lambda b_2, & a_{23}-\lambda b_{23} \end{vmatrix}}=\frac{x}{\begin{vmatrix} a_{13}-\lambda b_{13}, & a_1-\lambda b_1 \\ a_{23}-\lambda b_{23}, & a_{12}-\lambda b_{12} \end{vmatrix}}=\frac{y}{\begin{vmatrix} a_1-\lambda b_1, & a_{12}-\lambda b_{12} \\ a_{12}-\lambda b_{12}, & a_2-\lambda b_2 \end{vmatrix}}$$

ou

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_2-\lambda b_2, & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_{23}-\lambda b_{23}, & a_3-\lambda b_3 \end{vmatrix}}=\frac{x}{\begin{vmatrix} a_{23}-\lambda b_{23}, & a_{12}-\lambda b_{12} \\ a_3-\lambda b_3, & a_{13}-\lambda b_{13} \end{vmatrix}}=\frac{y}{\begin{vmatrix} a_{12}-\lambda b_{12}, & a_2-\lambda b_2 \\ a_{13}-\lambda b_{13}, & a_{23}-\lambda b_{23} \end{vmatrix}}$$

et

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_{23}-\lambda b_{23}, & a_3-\lambda b_3 \\ a_{12}-\lambda b_{12}, & a_{13}-\lambda b_{13} \end{vmatrix}}=\frac{x}{\begin{vmatrix} a_3-\lambda b_3, & a_{13}-\lambda b_{13} \\ a_{13}-\lambda b_{13}, & a_1-\lambda b_1 \end{vmatrix}}=\frac{y}{\begin{vmatrix} a_{13}-\lambda b_{13}, & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_1-\lambda b_1, & a_{12}-\lambda b_{12} \end{vmatrix}}$$

S'il y a donc un minimum de λ pour des valeurs positives de x, y et $1-x-y$, il faut que ce minimum satisfasse aux inégalités suivantes:

$$a_1-\lambda b_1>0$$
$$a_2-\lambda b_2>0$$
$$a_3-\lambda b_3>0$$
$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2>0$$
$$(a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_3)-(a_{13}-\lambda b_{13})^2>0$$
$$(a_2-\lambda b_2)(a_3-\lambda b_3)-(a_{23}-\lambda b_{23})^2>0$$
$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})-(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})>0$$
$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{23}-\lambda b_{23})-(a_2-\lambda b_2)(a_{13}-\lambda b_{13})>0$$
$$(a_{13}-\lambda b_{13})(a_{23}-\lambda b_{23})-(a_3-\lambda b_3)(a_{12}-\lambda b_{12})>0,$$

en même temps qu'à l'équation (2).

Le premier système de trois inégalités exprime que la valeur de λ en question est plus petite que celles pour les trois composantes. Le

second système exprime qu'elle est inférieure aux valeurs minima de λ relatives à chacun des systèmes binaires dont se compose le système ternaire. Il faut qu'il soit satisfait au troisième système d'inégalités pour que x, y et $1-x-y$ soient positifs.

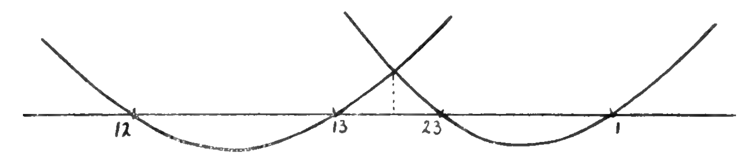
Commençons par discuter le dernier système.

Posons $\frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_{13}}{b_{13}} < \frac{a_{23}}{b_{23}}$, et admettons que $\frac{a_1}{b_1}$, $\frac{a_2}{b_2}$ et $\frac{a_3}{b_3}$ soient plus grands que $\frac{a_{23}}{b_{23}}$, sans toutefois rien décider au sujet de l'ordre de succession de ces trois grandeurs.

Dans l'ordre de succession que nous venons d'admettre, l'expression

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13}) - (a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})$$

est négative pour $\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}$ ainsi que pour $\lambda = \frac{a_{13}}{b_{13}}$, et positive pour $\lambda = \frac{a_{23}}{b_{23}}$ et $\lambda = \frac{a_1}{b_1}$. On le reconnaît le mieux par la représentation graphique suivante.



Les valeurs de $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ et de $\frac{a_{13}}{b_{13}}$ sont représentées par les points 12 et 13, et l'expression

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})$$

est représentée par la parabole qui passe par ces deux points.

De même, les points 23 et 1 indiquent les valeurs des rapports $\frac{a_{23}}{b_{23}}$ et $\frac{a_1}{b_1}$ et la parabole correspondante donne la valeur de l'expression

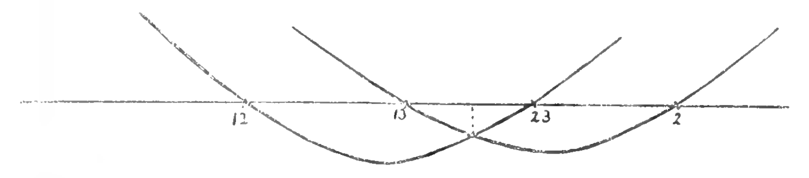
$$(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23}).$$

Ces deux paraboles doivent se couper entre les deux points 13 et 23; à la droite de ce point d'intersection la première parabole est située au-dessus de l'autre, de sorte que l'expression que nous discutons est positive.

Si nous représentons graphiquement l'expression

$$(a_{12} - \lambda b_{12})(a_{23} - b_{23}) - (a_2 - \lambda b_2)(a_{13} - \lambda b_{13})$$

nous obtenons la figure suivante,



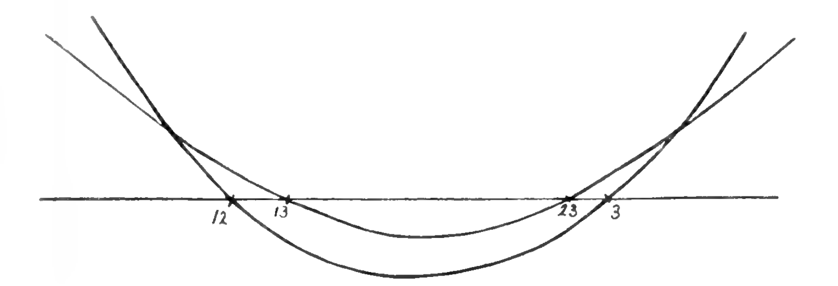
d'après laquelle les deux paraboles s'entrecoupent également entre 13 et 23; cette expression est positive pour des valeurs élevées de λ.

La troisième expression:

$$(a_{13} - \lambda b_{13})(a_{23} - \lambda b_{23}) - (a_3 - \lambda b_3)(a_{12} - \lambda b_{12})$$

est positive pour $\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}, \frac{a_{13}}{b_{13}}, \frac{a_{23}}{b_{23}}$ et $\frac{a_3}{b_3}$ et, égalée à zéro, n'aura généralement pas de racine, du moins pas entre 12 et 3.

La représentation graphique de cette troisième expression est:



La parabole passant par les points 13 et 23 est située au-dessus de l'autre. S'il y avait des racines, la première parabole devrait descendre entre les points 13 et 23 jusqu'au dessous de l'autre parabole, et les deux racines seraient comprises entre ces deux points. Mais, même dans ce cas, cette troisième expression est positive au-dessus d'une certaine valeur de λ plus petite que $\frac{a_{23}}{b_{23}}$. Ou bien les deux paraboles s'entrecouperaient à gauche de 12 et à droite de 1; dans ce cas encore l'expression serait positive entre des limites même plus étendues.

Dans le cas où une valeur de λ qui satisfait à l'équation (2) est supérieure à cette valeur dont il vient d'être question dans l'examen de ces trois expressions, il doit exister un minimum de λ qui fera connaître une température critique réellement existante. Si nous mettons l'équation (2) sous la forme:

$$\{(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2\}\{(a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_3)-(a_{13}-\lambda b_{13})^2\}-$$
$$-\{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})-(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})\}^2=0,$$

nous voyons que le premier membre est négatif quand nous donnons à λ une valeur égale à la valeur minima pour le système binaire 12, ou a celle du système 13; nous représenterons ces valeurs minima par $(\lambda_m)_{12}$ et $(\lambda_m)_{13}$.

Par contre, le premier membre est positif si nous choisissons une valeur de λ qui annulle l'expression que nous devons élever au carré, — du moins dans le cas où cette racine est plus petite que les grandeurs que nous venons de représenter par $(\lambda_m)_{12}$ et $(\lambda_m)_{13}$. Dans ce cas une des racines de l'équation de condition satisfait à toutes les exigences pour l'existence d'un minimum de λ, relatif à des valeurs positives de x, y et $1-x-y$.

Je prendrai comme exemple:

$$b_1=1{,}6,\ b_2=1{,}4\ ,\ b_3=1\ ,\ b_{12}=1{,}5,\ b_{13}=1{,}3\ ,\ b_{23}=1{,}2$$

$$\frac{a_1}{b_1}=3\ ,\ \frac{a_2}{b_2}=3{,}2\ ,\ \frac{a_3}{b_3}=3{,}372,\ \frac{a_{12}}{b_{12}}=2{,}8,\ \frac{a_{13}}{b_{13}}=2{,}846,\ \frac{a_{23}}{b_{23}}=2{,}9103$$

$$a_1=4{,}8,\ a_2=4{,}48,\ a_3=3{,}372,\ a_{12}=4{,}2,\ a_{13}=3{,}7\ ,\ a_{23}=3{,}4924$$

Nous déduisons de là:

$$(\lambda_m)_{12}=2{,}933\ldots\ldots$$
$$(\lambda_m)_{13}=2{,}962\ldots\ldots$$
$$(\lambda_m)_{23}=3{,}15\ \ldots\ldots$$

Une valeur de $\lambda<2{,}933\ldots$ rend donc positive les trois expressions:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2$$
$$(a_2-\lambda b_2)(a_3-\lambda b_3)-(a_{23}-\lambda b_{23})^2$$

et

$$(a_3-\lambda b_3)(a_1-\lambda b_1)-(a_{31}-\lambda b_{31})^2$$

Pour les valeurs de λ qui rendent positive l'expression

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})-(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})$$

nous trouvons $\lambda > 2{,}884\ldots$

Pour celles qui rendent positif:

$$(a_{23}-\lambda b_{23})(a_{21}-\lambda b_{21})-(a_2-\lambda b_2)(a_{31}-\lambda b_{31})$$

nous trouvons $\lambda > 2{,}855$, et nous voyons enfin que la troisième des expressions considérées devient positive quand $\frac{a_{12}}{b_{12}} < \lambda < \frac{a_3}{b_3}$.

On voit ainsi que la valeur de λ qui satisfait à l'équation de condition est comprise entre 2,884 et 2,933, et il résulte de la forme même de cette équation que cette racine est plus rapprochée de 2,933 que de 2,884. Aussi trouve-t-on $\lambda_m = 2{,}9252\ldots$

On peut se servir maintenant de cette valeur de λ_m pour calculer les valeurs de $\frac{x}{1-x-y}$ et $\frac{y}{1-x-y}$ au moyen des équations de la p. 75. Mais, si le degré d'approximation auquel λ_m est déterminé n'est pas très élevé, les coordonnées du point auquel correspond la valeur trouvée pour λ ne seront connues qu'avec peu de précision.

On peut toutefois déterminer ces coordonnées directement, à l'aide des équations suivantes:

$$\frac{a_1(1-x-y)+a_{12}x+a_{13}y}{b_1(1-x-y)+b_{12}x+b_{13}y}=\frac{a_{12}(1-x-y)+a_2x+a_{23}y}{b_{12}(1-x-y)+b_2x+b_{23}y}=$$
$$\frac{a_{13}(1-x-y)+a_{23}x+a_3y}{b_{13}(1-x-y)+b_{23}x+b_3y}=\lambda.$$

On les obtient en cherchant le centre de l'ellipse

$$a_{xy}=\lambda b_{xy}$$

et en éliminant la grandeur λ des équations $f'_x=0$ et $f'_y=0$. On obtient ainsi:

$$\lambda=\frac{(a_1-a_{12})(1-x-y)+(a_{12}-a_2)y+(a_{13}-a_{23})y}{(b_1-b_{12})(1-x-y)+(b_{12}-b_2)y+(b_{13}-b_{23})y}=$$
$$=\frac{(a_1-a_{13})(1-x-y)+(a_{12}-a_{23})y+(a_{13}-a_3)y}{(b_1-b_{13})(1-x-y)+(b_{12}-b_{23})y+(b_{13}-b_3)y}$$

En introduisant la condition que le centre appartient à l'ellipse même, on trouve les équations que je viens d'écrire.

Si l'on pouvait poser $b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$, $b_{13} = \frac{b_1 + b_3}{2}$ et $b_{23} = \frac{b_2 + b_3}{2}$, ce qui est approximativement vrai, le lieu géométrique des centres se simplifierait et l'on pourrait écrire:

$$\frac{(a_1 - a_{12})(1-x-y) + (a_{12} - a_2)x + (a_{13} - a_{23})y}{b_1 - b_2} =$$
$$= \frac{(a_1 - a_{13})(1-x-y) + (a_{12} - a_{23})x + (a_{13} - a_3)y}{b_1 - b_3}.$$

Ce serait donc approximativement une ligne droite. Avec les valeurs numériques admises on trouve:

$$\frac{0{,}6(1-x-y) - 0{,}28x + 0{,}2076y}{0{,}2} = \frac{1{,}1(1-x-y) + 0{,}7076x + 0{,}328y}{0{,}6}$$

ou bien

$$0{,}7(1-x-y) - 1{,}5476x + 0{,}2984y = 0.$$

Moyennant cette simplification, la détermination des coordonnées revient donc à la recherche du point d'intersection de la courbe du second degré, p. ex.

$$\frac{a_1(1-x-y) + a_{12}x + a_{13}y}{b_1(1-x-y) + b_{12}x + b_{13}y} = \frac{a_{12}(1-x-y) + a_2x + a_{23}y}{b_{12}(1-x-y) + b_2x + b_{23}y},$$

avec la droite donnée.

On trouve dans ce cas:

$$\frac{x}{1-x-y} = \frac{1}{2}$$

et

$$\frac{y}{1-x-y} = \frac{1}{4}.$$

J'avais d'ailleurs choisi les valeurs numériques de a_{23} et a_3 de manière à trouver ces valeurs simples pour les coordonnées.

Que le centre des ellipses se déplace en même temps que ces ellipses elles-mêmes varient par changement de température n'est guère étonnant, vu l'asymétrie autour du mélange à minimum de température critique.

Dans la théorie des mélanges binaires j'ai dû introduire la grandeur a_{12} dont la valeur ne peut pas encore être déduite, quant à présent, des propriétés des composantes. Il résulte déjà du calcul de $(\lambda_m)_{12}$ au moyen de l'équation:

$$(a_1 - \lambda b_1)(a_2 - \lambda b_2) - (a_{12} - \lambda b_{12})^2 = 0,$$

qui doit être satisfaite par cette valeur de λ, que pour des mélanges à température critique minima la valeur de a_{12} n'est pas égale à $\sqrt{a_1 a_2}$, mais qu'elle doit être plus petite. Il résulterait d'ailleurs de $a_1 a_2 = a_{12}^2$ que $\frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{a_2}{b_2}$ serait $> \frac{a_{12}^2}{b_{12}^2}$, puisque $b_1 b_2$ sera dans tous les cas plus petit que b_{12}^2.

On voit ainsi que l'application de notre théorie à un système ternaire exige la connaissance de a_{12}, a_{13} et a_{23}, grandeurs dont la valeur peut toutefois être considérée comme fournie par l'étude des systèmes binaires. Une nouvelle grandeur n'est donc pas nécessaire pour la description des phénomènes présentés par un système ternaire.

SUR L'ACTION DU SOUFRE SUR LE TOLUÈNE ET LE XYLÈNE

PAR

L. ARONSTEIN et A. S. VAN NIEROP.

Les recherches sur le poids moléculaire du soufre, entreprises par M.M. L. ARONSTEIN et S. H. MEIHUYZEN [1]) suivant la méthode de l'élévation du point d'ébullition, ont fait voir que ce poids moléculaire correspond à S_8 quand le soufre est dissout dans un liquide dont le point d'ébullition est compris entre 45° et 214° C. Dans les cas où le toluène ou le xylène avaient servi de dissolvant, les observations avaient fourni pour le poids moléculaire des valeurs comprises entre celles que l'on calcule d'après les formules S_7 et S_8. Ces auteurs ont émis l'opinion que ces anomalies pourraient résulter d'actions chimiques. Nous avons maintenant essayé de trouver la cause de ces anomalies et ce sont les résultats des expériences faites dans ce but que nous communiquons dans le travail suivant.

Action du soufre sur le toluène. En chauffant jusqu'à l'ébullition une solution de soufre dans le xylène, M.M. ARONSTEIN et MEIHUIZEN ont déjà observé un dégagement d'hydrogène sulfuré, qu'ils ont reconnu à l'aide de papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb. Les mêmes auteurs n'ont pas observé de dégagement d'hydrogène sulfuré en traitant de la même manière une solution de soufre dans le toluène. S'il a donc eu lieu quelque action chimique à cette température, cette action a dû être beaucoup moins importante; voilà pourquoi nous avons, dans le but de nous orienter et d'augmenter l'intensité de cette action, chauffé dans des tubes scellés, jusqu'à des températures de 250° à 300° C., des

[1]) Ces *Archives*, (2), 3, 89, 1900. *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, VI, n°. 3, 1898.

solutions de soufre dans le toluène, jusqu'à ce que le soufre ne cristallisait plus par refroidissement des tubes. Nous avons notamment introduit dans chacun de ces tubes deux grammes de soufre et dix grammes de toluène, et nous avons chauffé pendant une dizaine de jours; à plusieurs reprises nous avons ouvert les tubes pour laisser s'échapper l'hydrogène sulfuré qui se formait en grandes quantités. Le produit qui s'était formé dans cette réaction, nous l'avons isolé par distillation du toluène restant; nous avons obtenu ainsi une masse cristallisée où nous avons reconnu, par un examen préliminaire, la présence de stilbène et de thionessale. Il se peut que ces deux composés étaient accompagnés de sulfure de tolallyle, mais il ne nous a pas été possible de démontrer avec certitude la présence de ce dernier. En ouvrant les tubes nous avons observé une forte odeur, pareille à celle de mercaptan, ce qui nous a fait supposer que l'action chimique avait eu lieu d'une des deux manières suivantes. Ou bien il se peut qu'il se soit formé du sulfhydrate de benzyle par addition du soufre au toluène, d'après l'équation

$$C_6 H_5 CH_3 + S = C_6 H_5 CH_2 SH.$$

Ce sulfhydrate se serait ensuite décomposé en sulfure de benzyle et en hydrogène sulfuré, d'après la formule

$$2 C_6 H_5 CH_2 SH = (C_6 H_5 CH_2)_2 S + H_2 S.$$

Enfin le sulfure aurait donné finalement le stilbène, le thionessale et le sulfure de tolallyle, ainsi que M. FORST [1]) en a fait voir la possibilité.

Ou bien il se peut qu'il se soit d'abord produit de l'aldéhyde thiobenzoïque d'après l'équation

$$C_6 H_5 CH_3 + 2 S = H_2 S + C_6 H_5 CHS,$$

ou plutôt $(C_6 H_5 CHS)_x$. Cette thioaldéhyde aurait ensuite donné du stilbène [2]) suivant:

$$2 C_6 H_5 CHS = C_{14} H_{12} + 2 S$$

et ce dernier se serait transformé en thionessale par l'action du soufre, d'après la formule

$$2 C_{14} H_{12} + 3 S = C_{28} H_{20} S + 2 H_2 S.$$

[1]) *Liebig's Annalen*, T. 178, p. 370.

[2]) BAUMANN ET KLETT, *Ber. D. Chem. Ges.*, T. 24, p. 3307

Pour soumettre ces hypothèses à l'épreuve, nous avons chauffé pendant 120 heures 150 cm.^{3} de toluène contenant quatre grammes de soufre, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. En même temps un courant d'acide carbonique traversait le ballon pour enlever l'hydrogène sulfuré qui aurait pu se dégager et le sulfhydrate de benzyle non condensé; en sortant de ce ballon, le gaz carbonique était dirigé vers une solution alcoolique d'acétate de plomb. Il se précipitait il est vrai une notable quantité de sulfure de plomb, mais il ne se formait pas la moindre trace de mercaptide jaune de plomb. Aussi bien la solution toluénique que la masse cristallisée dans ce liquide furent examinées dans le but d'y établir la présence de sulfhydrate de benzyle et d'aldéhyde thiobenzoïque; mais, malgré les réactions très sensibles de ces corps, il a été impossible de prouver leur existence. Le seul produit que nous sommes parvenus à isoler de la solution dans le toluène est le stilbène; son point de fusion était 124° C. Pour caractériser cet hydrocarbure, nous avons préparé le bromure de stilbène, fusible à 235°—236° C., par addition de brome en solution éthérée. Ce résultat nous a donné le droit de supposer que la formation du stilbène est plus simple que nous ne l'avions admis d'abord; la réaction se traduirait notamment par

$$2\, C_6\, H_5\, CH_3 + 2\, S = C_6\, H_5\, CH \colon CHC_6\, H_5 + 2\, H_2\, S.$$

Le thionessale, trouvé dans les expériences préliminaires, serait provenu de l'action du soufre sur le stilbène ainsi formé, une action qui a déjà lieu à une température de 250° C., ainsi que l'ont démontré M.M. Baumann et Klett. Nous avons chauffé ensuite du toluène avec du soufre en tube scellé, pendant plus d'une centaine d'heures jusqu'à une température de 200° C. Comme seul produit cristallisé nous avons obtenu du stilbène en quantités considérables. Ce composé, que nous avons purifié, nous l'avons reconnu à son point de fusion et par la préparation de son bromure.

Pour ce qui regarde l'action du soufre sur le xylène, action que nous décrirons tantôt, il se peut que là le premier produit ne soit pas le stilbène, mais qu'il se formât du dibenzyle comme produit intermédiaire, d'après l'équation suivante:

$$2\, C_6\, H_5\, CH_3 + S = C_6\, H_5\, CH_2 . CH_2\, C_6\, H_5 + H_2\, S.$$

Nous avons tâché d'isoler ce composé, mais sans succès. M. Radis-

ZEWSKI a publié une note [1]) sur la transformation du dibenzyle en stilbène par l'action du soufre; des expériences, faites dans ce but, nous ont fait voir que cette réaction commence déjà à une température de 200° C., quand on chauffe du dibenzyle avec du soufre, en solution benzénique. Nous avons reconnu aussi qu'il ne se produit rien quand la température n'est que de 140°—145°, les autres circonstances restant les mêmes. En chauffant pendant une semaine en tube scellé le soufre avec le toluène à 140° C., le seul composé qui se formait était le stilbène, évidemment avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse d'après laquelle l'action du soufre sur le toluène consiste en un enlèvement direct de deux atomes d'hydrogène à chaque molécule de toluène, après quoi deux radicaux $C_6 H_5 CH$ ainsi formés se combinent pour former la stilbène.

Action du soufre sur le paraxylène. Quand on porte à l'ébullition une solution de soufre dans le paraxylène, il se produit un dégagement d'hydrogène beaucoup plus net qu'avec une solution dans le toluène. Tout à fait comme dans les recherches sur le toluène, nous avons enlevé par un courant d'acide carbonique le gaz qui se développait, et nous l'avons conduit vers une solution alcoolique d'acétate de plomb. Après avoir chauffé pendant une heure et demie, nous obtenions un précipité de 16 mgr. de sulfure de plomb, correspondant à 2,1 mgr. de soufre, mais, ni dans ce précipité, ni dans la solution dans le xylène, nous n'avons pu observer de trace de mercaptan. Nous avons ensuite traité le soufre dissout dans le paraxylène de la même manière qu'en dissolution dans le toluène. Nous avons chauffé à 200°—210° C., pendant 120 à 160 heures, des tubes scellés contenant chacun 1 gr. de soufre et environ 30 cm^3. de paraxylène. En les ouvrant nous constations un fort dégagement d'hydrogène sulfuré et, après distillation du paraxylène restant dans les tubes, nous obtenions une masse solide composée de soufre et d'un hydrocarbure cristallisé. Pour éloigner le soufre autant que possible nous l'avons dissout dans l'éther; après filtration, distillation du dissolvant et une nouvelle cristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu un produit pur, fusible à 81°—82° C. Deux déterminations de poids moléculaire, effectuées par la méthode de l'abaissement du point de congélation à l'aide de solutions benzéniques, ont donné pour ce

---

[1]) *Ber. D. Chem. Ges.*, T. 8. p. 758.

composé les valeurs 200 et 205. Il restait inaltéré par chauffage en tube scellé avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, et mis en contact avec le brome en solution éthérée il ne donnait pas de composé bromé; enfin il se montrait identique avec le p. p. diméthyldibenzyle p — $CH_3\ C_6\ H_4\ CH_2 . CH_2\ C_6\ H_4\ CH_3$ — p, obtenu par MM. MORITZ et WOLFFENSTEIN [1]) par oxydation du paraxylène avec le persulfate de potassium.

Comme ce résultat ne correspondait pas à celui obtenu par l'action du soufre sur le toluène, nous avons repris l'expérience. Cette fois nous avons obtenu un corps cristallisé différant du précédent, et dans lequel nous avons reconnu un mélange de deux hydrocarbures. Ce mélange fut introduit dans une solution de sulfite neutre de soude, et cette solution fut portée à l'ébullition afin d'éloigner tout le soufre restant; après dissolution dans l'éther et distillation du dissolvant, le résidu fut traité par l'alcool à froid. Par cristallisation répétée dans ce dernier dissolvant, nous avons de nouveau obtenu le p. p. diméthyldibenzyle, fusible à 81° — 82° C. Un résidu insoluble dans l'alcool froid fut traité par l'alcool bouillant; ici encore nous avons obtenu, après deux ou trois recristallisations, un produit tout à fait pur dont le point de fusion était 176°—177°; il se transformait en un composé bromé par l'addition de brome à une solution éthérée. Ce composé bromé, fusible à 208° C., fut reconnu comme bromure du p. p. diméthylstilbène [2]). Le second hydrocarbure était donc du p. p diméthylstilbène, préparé pour la première fois, ainsi que son bromure, par MM. GOLDSCHMIDT et HEPP [3]).

Cette différence dans les résultats nous engagea à faire de nouvelles recherches dans le but d'en trouver la cause. La seule différence qui, à notre connaissance, avait existé entre les deux expériences, c'est que dans la première l'opération avait eu lieu sans discontinuité, tandis que dans la seconde les tubes avaient été ouverts à plusieurs reprises pour laisser échapper l'hydrogène sulfuré qui se développait en grandes quantités. La température, 200°—210° C., ainsi que la durée du chauffage, avaient été les mêmes dans les deux cas. Il n'est pas impossible que le p. p. diméthyldibenzyle se soit également formé dans la première expérience, mais ait été réduit par l'hydrogène sulfuré qui

[1]) *Ber. D. Chem. Ges.*, T. 32, p. 2531.
[2]) *Ber. D. Chem. Ges.*, T. 6, p. 1504.
[3]) *Eodem loco.*

restait dans le tube. Dans la seconde expérience, où l'hydrogène sulfuré était enlevé de temps en temps, cette réduction ne pouvait avoir lieu qu'à un faible degré, et il n'est donc pas étonnant qu'on y ait obtenu un mélange des deux hydrocarbures.

Pour nous en convaincre, nous avons introduit dans des tubes des solutions de p. p. diméthylstilbène dans le benzène, saturées d'hydrogène sulfuré; nous avons chassé l'air par un courant de ce gaz et, après les avoir scellés, nous avons chauffé les tubes à une température de 200° C. pendant 40 heures. Nous avons obtenu de cette manière une masse qui contenait, à côté de p. p. diméthylstilbène resté inaltéré, du p. p. diméthyldibenzyle qui fut reconnu par son point de fusion. Cette expérience prouve donc que dans ces circonstances la réaction en question peut avoir eu lieu.

Inversement, nous avons introduit dans un autre tube du diméthyldibenzyle en solution benzénique et du soufre, et nous avons chauffé ce mélange à 200° C. pendant 40 heures. Il s'était formé du p. p. diméthylstilbène, mais en quantité insuffisante pour une purification parfaite; c'était du moins un hydrocarbure fusible entre 140° et 150° et capable de s'unir au brome en donnant un produit dont le point de fusion était compris entre 185° et 192°, alors que le bromure de p. p. diméthylstilbène pur fond à 208° C. Il est donc très probable qu'il commence par se former du stilbène et que le dibenzyle prend naissance par une action secondaire. La certitude absolue n'en a cependant pas été obtenue

En répétant les expériences de chauffage du paraxylène en présence de soufre, dans des tubes scellés dont les uns restèrent fermés et dont les autres furent ouverts de temps en temps, nous avons obtenu des quantités inégales de dibenzyle et de stilbène, mais nous n'avons jamais retrouvé le résultat de notre première expérience, c'est à dire la formation presque exclusive de dibenzyle.

Avant de terminer ce chapitre, n'oublions pas de faire observer que le p. p. diméthylstilbène se présente en deux modifications. Il se dépose généralement sous forme de cristaux grossiers, mais il consiste parfois aussi en lamelles très minces, d'un éclat soyeux et d'une fluorescence violette. En recristallisant ces deux modifications dans l'alcool la forme primitive subsistait. Pourtant, après plusieurs essais infructueux, nous sommes parvenus une seule fois à transformer par inoculation la forme cristalline grossière dans la forme soyeuse. Le point de fusion était le

même pour les deux modifications. Par traitement de la solution éthérée avec du brome il se formait pour toutes deux le même composé bromé. Afin de voir si nous avions affaire ici à un cas de stéréoisomérie, nous avons fait des déterminations de solubilité des deux modifications dans l'alcool absolu à 25° C. Dans les deux cas nous avons obtenu la même valeur pour la solubilité, savoir 0,21 parties d'hydrocarbure sur 100 parties d'alcool [1]). Malgré la différence d'aspect, conservée même après les expériences de solubilité, l'hypothèse d'une stéréoisomérie est par là rendue peu plausible.

Action du soufre sur le métaxylène. En portant à l'ébullition une solution de soufre dans le métaxylène, nous n'avons pas seulement observé un dégagement d'hydrogène sulfuré beaucoup plus faible que dans le cas du paraxylène, mais la quantité qui se formait de ce gaz était même beaucoup moindre que celle qui se développait par l'action du soufre sur le toluène bouillant. Pas plus que dans nos recherches sur le toluène et le paraxylène, nous n'avons trouvé de trace de mercaptan. Nous avons introduit ensuite du soufre et du métaxylène dans des tubes scellés qui furent chauffés pendant 70 heures à 200° C. Le soufre disparaissait complètement et, en ouvrant les tubes, il se produisait un formidable dégagement d'acide sulfhydrique. Après distillation du xylène de la liqueur restante, il nous est resté un produit liquide que nous ne sommes pas parvenus à faire cristalliser, et dont le soufre fut enlevé par traitement avec une solution aqueuse de sulfite neutre de soude. Par analogie avec ce qui a lieu dans le cas du paraxylène, il se pourrait qu'il se fût formé ici du m. m. diméthyldibenzyle et du m. m. diméthylstilbène. Le premier composé est liquide, ainsi que l'ont démontré M. VOLLRATH [2]) et MM. MORITZ et WOLFFENSTEIN [3]); le m. m. diméthylstilbène n'est pas encore connu, mais il est probablement cristallin. Nous ne sommes pourtant pas parvenus à séparer ces deux hydrocarbures, ni par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ni par distillation fractionnée sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, ni par dissolution du mélange dans divers dissolvants. Cepen-

[1]) Dans le *Journ. f. pract. Chem.*, T. 39, p. 229 et T. 47, p. 46, M. ELBS donne comme solubilité du p. p. diméthylstilbène, dans l'alcool à la température ordinaire, 0,76 parties sur 100 parties du dissolvant.

[2]) *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, p. 489.

[3]) *Ber. D. Chem. Ges.*, T. 32, p. 2532.

dant nous avons immédiatement constaté la présence du dérivé stilbénique en ajoutant du brome à la solution éthérée de ce mélange d'hydrocarbures, placée dans un mélange réfrigérant. En continuant à ajouter du brome jusqu'à avoir un petit excès de cet halogène, il se produisit bientôt une cristallisation abondante d'un composé bromé. Ce composé fut purifié par recristallisation dans le xylène, son point de fusion était 167°—168° C. Le dosage du brome par la méthode de Carius donna 44,02 %, tandis que l'on trouve par le calcul 43,50 % de brome pour le bromure de diméthylstilbène.

Pour préparer cet hydrocarbure même nous sommes partis de ce bromure. Nous l'avons dissout dans le xylène et chauffé pendant six heures avec de l'argent moléculaire ou du fil de sodium dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Finalement le xylène fut distillé et il restait un liquide qui cristallisait par refroidissement. Ce produit se laisse facilement purifier par recristallisation dans l'alcool; il fond à 55°—56° C. L'analyse [1]) donna les résultats suivants:

	Observé	Calculé pour $C_{16}H_{16}$
C	92,19 %	92,30 %
H	7,91 %	7,70 %

En ajoutant du brome à la solution éthérée il se précipitait immédiatement du bromure de m. m. diméthylstilbène, fusible à 167°—168° C. et décrit ci-dessus; de cette manière nous avons démontré que l'hydrocarbure ainsi obtenu est en effet le m. m. diméthylstilbène.

Restait encore la liqueur éthérée, d'où le diméthylstilbène avait été précipité par le brome pour le séparer du diméthyldibenzyle que nous supposions avoir été le dissolvant du dérivé stilbénique après distillation du métaxylène. Cette liqueur éthérée fut agitée avec une solution aqueuse de potasse caustique pour éloigner le brome qu'elle contenait encore. Après avoir chassé l'éther, la liqueur restante fut distillée, une opération pendant laquelle se dégagea de l'acide bromhydrique provenant des produits bromés que le liquide contenait encore. Par un nouveau traitement à la potasse caustique on enleva les dernières traces d'acide, et le liquide fut distillé de nouveau; le produit, bouillant entre 298°

---

[1]) L'analyse de cet hydrocarbure est très difficile; on n'obtient de bons résultats qu'en le mélangeant intimement avec du chromate de plomb et du bichromate de potassium.

et 302° C. n'était pas encore exempt de brome. Pour enlever complètement cet halogène il a été nécessaire de dissoudre le produit dans le toluène et de faire bouillir cette solution pendant trois heures avec du fil de sodium. Nous avons obtenu ainsi un liquide incolore, bouillant à 298° C., dont l'analyse donna comme résultat:

	Observé	Calculé d'après $C_{16}\ H_{18}$
C	91,38 %	91,43 %
H	8,64 %	8,57 %

Deux déterminations du poids moléculaire, effectuées par la méthode de l'abaissement du point de congélation du benzène, ont donné les nombres 201 et 199, la valeur théorique étant 210. Toutes nos observations s'accordent avec les résultats obtenus par M. Vollrath et MM. Moritz et Wolffenstein pour le m. m. diméthyldibenzyle, à cette différence près que notre point d'ébullition est plus élevé de deux degrés. Il résulte de tout ceci que le soufre, en agissant sur le métaxylène, produit du stilbène et du dibenzyle.

Afin de décider si dans ce cas aussi le stilbène est le produit primaire, nous avons chauffé du m. m. diméthyldibenzyle avec du soufre dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, sans faire usage de dissolvant. L'examen des produits de la réaction n'a pas donné de résultats. En solution éthérée il a été impossible de former la moindre trace du bromure si caractéristique pour ce stilbène. Même sous le microscope nous ne sommes pas parvenus à découvrir ce composé.

Nous croyons donc avoir pleinement le droit de conclure que dans l'action du soufre sur le métaxylène, le stilbène est très probablement le produit primaire, tandis que le dibenzyle prend naissance en second lieu par réduction de ce stilbène par l'hydrogène sulfuré.

Quant à la question qui nous a engagés à faire ces recherches, nous croyons avoir trouvé dans les résultats obtenus une confirmation de l'hypothèse émise par MM. Aronstein et Meihuizen, dans leur travail sur le poids moléculaire du soufre. La moindre action du soufre sur le toluène et le xylène doit produire une variation de son poids moléculaire, dans la direction observée par ces auteurs. En effet, une molécule de soufre donne huit molécules d'hydrogène sulfuré et quatre molécules de stilbène. Même si l'on tient compte de ce que l'hydrogène sulfuré est volatil et doit s'échapper pour la plus grande partie quand on porte

l'hydrocarbure à l'ébullition, il y a par cette action un accroissement du nombre des molécules, ce qui suffit à expliquer l'écart; à cette température l'action est toutefois faible.

L'observation que cet écart est plus grand quand on emploie du toluène que dans le cas où le métaxylène est employé comme dissolvant est d'accord avec le fait que la formation d'hydrogène sulfuré est plus énergique dans le premier cas que dans le second.

En étudiant l'action du soufre sur le paraxylène, nous n'avions pas seulement pour but de compléter les recherches de MM. Aronstein et Meihuizen (nous n'étions pas convaincus que le métaxylène, employé par ces auteurs, était complètement exempt de paraxylène), mais aussi pour mieux faire comprendre le mécanisme de ce processus et surtout pour bien faire voir la formation primaire du stilbène et la formation secondaire du dibenzyle.

Delft, Laboratoire de Chimie de l'Ecole Polytechnique.

UNE REPRÉSENTATION DANS L'ESPACE DES DOMAINES DES PHASES ET DE LEURS COMPLEXES DANS DES SYSTÈMES BINAIRES OÙ SEULES LES DEUX COMPOSANTES PURES EXISTENT A L'ÉTAT DE PHASE SOLIDE

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dans le cours de mes recherches je me suis servi de plusieurs espèces de représentations graphiques, dans le but de représenter les limites d'existence d'une phase isolée ou d'un complexe de plusieurs phases. Ce n'est que depuis 1896, quand on a pu dire que le caractère général des équilibres entre liquide et vapeur dans des systèmes binaires était parfaitement connu, qu'il a été possible de tenter de donner une image complète des autres états d'équilibre, où interviennent des phases solides.

Le cas le plus simple est celui où seules les composantes du système binaire peuvent être solides. C'est de ce cas que j'ai réalisé la représentation dans l'espace dont les photographies ci-jointes donnent la reproduction. Dans le cas où se forment des combinaisons chimiques solides ou des cristaux mixtes, on obtient des figures qui se déduisent d'une manière simple de celle que je vais décrire.

Dans la figure en question la plus grande dimension représente la température, la largeur la concentration x des mélanges qui existent à l'état de vapeur ou de liquide; la composante A est à gauche, la composante B à droite. Les ordonnées représentent la pression. La figure n'est pas construite sur un exemple déterminé, mais de telle manière que les diverses parties soient nettement visibles sans que l'ensemble prenne une trop grande extension.

Comme point de départ j'ai pris les équilibres entre liquide et vapeur;

on sait, d'après les recherches sur les conditions critiques des mélanges, que ces états d'équilibre peuvent être représentés par une surface à deux nappes, dont la nappe supérieure représente les liquides et l'inférieure les vapeurs. Les états coexistants, correspondant à la même pression et à la même température, doivent être situés sur une droite horizontale, parallèle à l'axe des x. Ces deux nappes se rencontrent à la gauche de la figure suivant la courbe des tensions de vapeur O_AC du liquide A, à droite suivant la courbe des tensions de vapeur O_BD du liquide B, et en avant suivant la courbe critique CD.

Les points situés dans l'espace compris entre les deux nappes représentent des complexes de liquide et de vapeur Cet espace est massif dans notre représentation, comme d'ailleurs tout espace qui représente un complexe de *deux* phases.

La surface à deux nappes pour liquide et vapeur a été construite de telle façon que A est la substance dont la tension de vapeur est la plus élevée. J'admets d'ailleurs que les deux liquides soient miscibles en toute proportion et qu'il n'existe ni maximum ni minimum de tension. La surface s'abaisserait jusqu'au zéro absolu si l'une des deux substances, ou toutes deux à la fois, ne devenaient solides bien avant que ce point soit atteint.

Les deux liquides purs A et B se congèlent en O_A et O_B; à partir de ces points s'étendent les courbes de tension de vapeur O_AI et O_BK des deux solides purs, l'une dans le plan limite de gauche, l'autre dans le plan limite de droite.

Considérons maintenant des mélanges liquides dans lesquels la proportion de B aille en augmentant; le solide A ne s'en sépare qu'à des températures inférieures à O_A. A chaque température correspondent un certain liquide et une certaine vapeur, qui coexistent avec la phase solide A sous une certaine pression plus grande que la tension de vapeur du solide A pur. Ces trois phases coexistantes sont représentées par les courbes O_AG, O_AF et O_AE, relatives respectivement aux phases solide, vapeur et liquide. Ces courbes sont situées sur une surface cylindrique, puisque pour une même température la pression des trois phases est la même. La portion FO_AE constitue d'ailleurs une limite de la surface à deux nappes.

On trouve de même, pour l'équilibre du solide pur B avec liquide et vapeur, les trois courbes O_BH, O_BE et O_BF, relatives respectivement aux phases solide, liquide et vapeur; ces trois courbes sont également

situées sur un cylindre, et la portion EO_BF constitue une nouvelle limite inférieure de la surface à deux nappes. Cette surface cylindrique commence par s'élever à partir de O_B, pour s'abaisser ensuite comme la précédente.

La nappe liquide de la surface à deux nappes aboutit en E, la nappe gazeuse en F. Ce liquide et cette vapeur peuvent coexister aussi bien avec le solide A (point G) qu'avec le solide B (point H). Comme les points G, F, E, H correspondent aux mêmes valeurs de p et t, ils doivent être placés sur une même droite horizontale et représentent le seul complexe de 4 phases possible.

A la courbe de vapeurs O_AF aboutit une deuxième surface de vapeurs représentant les vapeurs qui peuvent coexister avec le solide A, mais où la proportion de B augmente. Par O_BF passe de même la surface représentant les vapeurs qui sont en équilibre avec le solide B et où la proportion de A va en augmentant. Entre les points de fusion des deux substances pures et la température du système des quatre points G, F, E et H, les deux dernières surfaces de vapeur ne se rencontrent pas, mais viennent séparément en contact avec la nappe vapeur de la surface à deux nappes.

Au-dessous de la dernière température elles s'entrecoupent toutefois directement, d'où résulte la courbe FL, qui représente les vapeurs en équilibre avec les deux solides A et B à la fois. A cette courbe FL correspondent la courbe GM pour le solide A et HN pour le solide B, et ces trois courbes sont de nouveau situées sur un même cylindre.

Tous les complexes de la phase solide A et des vapeurs avec lesquelles elle peut être en équilibre sont intérieurs à l'espace formé par la surface de vapeurs IO_AFL, la surface de la phase solide IO_AGM et les deux surfaces cylindriques GO_AF et $MGFL$. Tous les complexes de la phase solide B et des vapeurs avec lesquelles elle peut coexister sont situés dans l'espace limité par la surface de vapeurs KO_BFL, la surface de la phase solide KO_BHN et les surfaces cylindriques HO_BF et $NHFL$.

Ces deux espaces s'étendent jusqu'au zéro absolu à moins qu'il ne se forme dans l'intervalle de nouvelles phases solides.

Les trois surfaces qui représentent les états d'équilibre d'une vapeur avec le liquide, le solide A ou le solide B se rencontrent en F. Au point E, où se termine la nappe liquide qui vient de températures plus élevées, concourent de même deux autres surfaces de liquides, notamment

celles qui donnent les valeurs de p, t et x pour les liquides qui coexistent avec le solide A ou le solide B. Ces surfaces sont limitées inférieurement par les courbes $O_A E$ et $O_B E$, qui représentent des équilibres vapeur-solide. A partir de ces courbes la vapeur disparaît par élévation de pression. Vu la faible influence de la pression sur la composition du liquide, les surfaces de liquides $O_A EPU$ et $O_A EPV$ sont presque verticales. Elles aboutissent à gauche et à droite aux courbes de fusion $O_A U$ et $O_B V$ des solides A et B, et s'entrecoupent suivant la courbe EP qui donne les liquides pouvant coexister, pour différentes valeurs de p et t, à la fois avec le solide A et le solide B. A cette courbe EP correspondent les courbes GQ et HR donnant la relation entre p et t pour les phases solides; les trois courbes EP, GQ et HR sont de nouveau placées sur une surface cylindrique.

On voit par là que les complexes formés par le solide A et un liquide sont compris entre la nappe liquide, la surface du solide A, $O_A UQG$, et les surfaces cylindriques $GO_A E$ et $GEPQ$. Un espace semblable placé à droite contient tous les complexes: solide B + liquide.

Enfin, derrière la surface cylindrique $GHRQ$ et au-dessus de la surface cylindrique $NHGM$ est situé le domaine des complexes: solide A + solide B.

Dans la figure les derniers espaces ont été limités postérieurement à une température arbitraire, et supérieurement à une pression arbitraire; mais on doit se figurer qu'ils s'étendent indéfiniment.

Tout ce qui est extérieur aux parties massives constitue le domaine des liquides ou des vapeurs homogènes, phases qui passent l'une dans l'autre au delà de la courbe critique. Les six autres portions massives représentent des complexes de deux phases, dont les états coexistants sont situés dans deux surfaces latérales.

Elles se rencontrent suivant quatre surfaces cylindriques qui contiennent chacune trois courbes pour les systèmes de trois phases coexistantes, et ces cylindres s'entrecoupent suivant une seule ligne droite, contenant le seul complexe de quatre phases possible.

Si cette figure était complètement connue pour un système de deux substances, elle permettrait de déterminer pour tout mélange en quelles phases il se sépare à une température et à une pression déterminées; dans le cas de phases liquides ou gazeuses elle donnerait en outre leur composition.

Dans le cas d'un complexe de *deux* phases on pourrait du reste

trouver les quantités relatives de ces phases, mais pour les complexes de *trois* ou *quatre* phases on devrait connaître en outre les rapports des volumes pour pouvoir déterminer ces quantités relatives.

Enfin la figure permet encore de suivre les changements d'états que subit un mélange par variation de température, de pression [1]) ou de concentration.

---

[1]) On peut y voir clairement p. ex. que, par la compression de vapeurs qui contiennent une quantité suffisante de *A*, la composante *B* commence par se condenser à l'état solide, et finit par disparaître pour céder la place à un liquide.

Ce phénomène a été observé dernièrement par M. KUENEN (*Phil. Mag.*, juillet 1902), pour l'acide carbonique solide en présence d'éthane.

On l'observera d'ailleurs toujours pour la composante la moins volatile dans les mélanges liquides; *B* dans notre cas. Mais si la nappe liquide présente un maximum de tension, comme c'est le cas dans l'exemple de M. KUENEN, on pourra observer le phénomène pour les deux composantes. Si cette surface présente un minimum de pression, on ne pourra l'observer que pour l'une des deux.

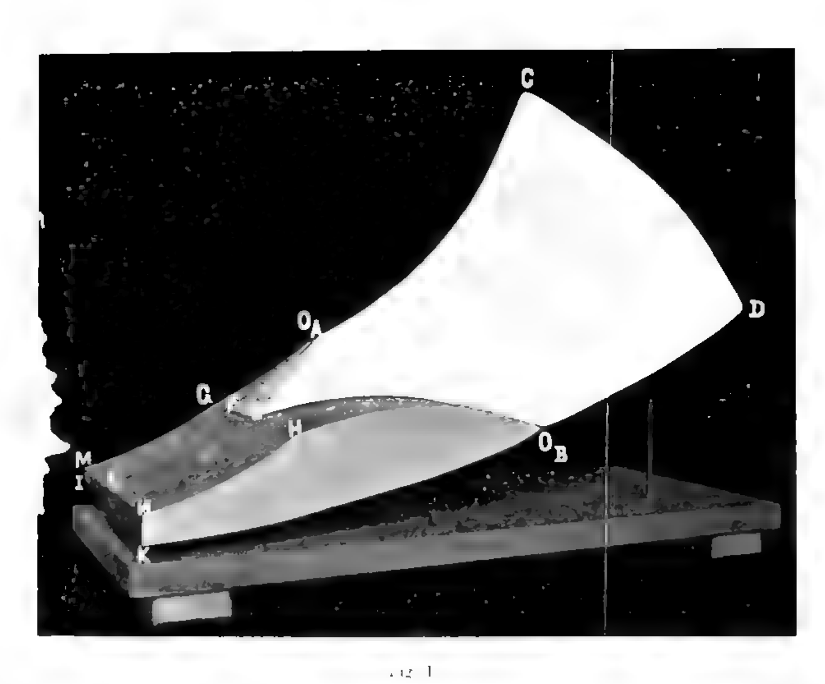


Fig. 1

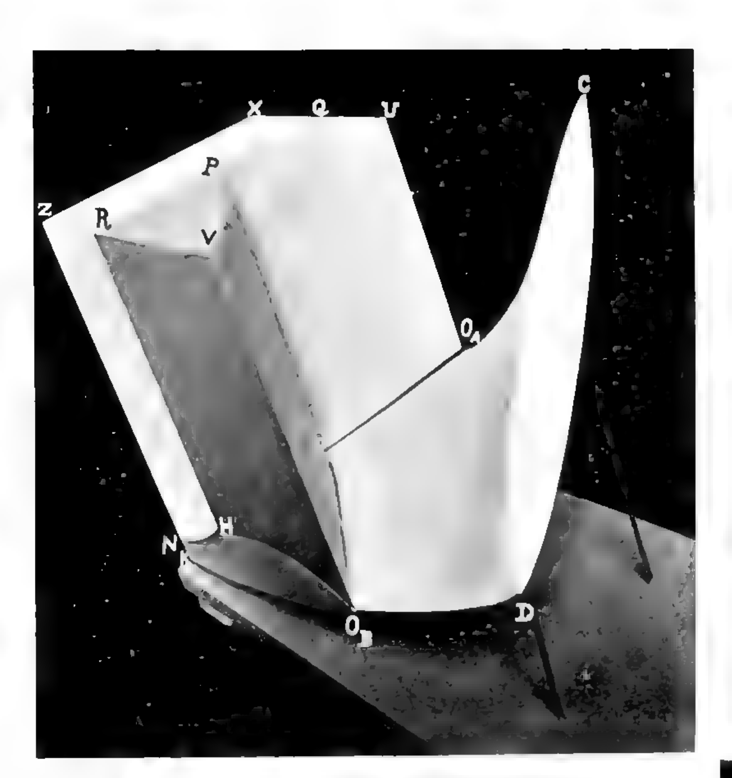


Fig. 2

9

t

d

v

s

c

co

co.

19

les

ma

po

sei

ÉQUILIBRES DANS LE SYSTÈME ACÉTALDÉHYDE ET PARALDÉHYDE AVEC OU SANS TRANSFORMATION MOLÉCULAIRE

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Le caractère de l'équilibre entre phases est déterminé exclusivement par le nombre des éléments indépendants — composantes — dont se compose le système.

En général ce nombre est égal à celui des espèces de molécules. Il peut toutefois être plus petit, notamment quand parmi les diverses espèces de molécules il y en a qui se transforment les unes dans les autres, comme dans les cas d'association, d'ionisation ou d'isomérisation.

Quand ces transformations moléculaires s'opèrent plus rapidement que la production de l'équilibre, elle n'ont pas d'influence sur ce dernier. C'est ainsi que le point de congélation de l'eau est tout aussi net que celui d'une substance simple, bien que l'eau soit un mélange d'au moins deux espèces de molécules.

Mais, si la vitesse de transformation est faible, le système, soumis à des opérations de courte durée, se comporte comme un système avec un nombre de composantes plus élevé que quand on opère avec lenteur. L'influence de ce retard sur les phénomènes de congélation a déjà été traitée par M. Bancroft en 1898 et par moi-même en 1899. Un bon exemple faisait toutefois défaut jusqu'ici, pour étudier à ce point de vue tout le domaine d'équilibre des phases.

Or, un tel système vient d'être étudié dans mon laboratoire par M. le Dr. Hollmann de Dorpat. C'est notamment le système acétaldéhyde et paraldéhyde, qui présente cet avantage de ne pas donner de transformations moléculaires sans l'action d'un catalysateur, tandis

qu'avec une trace d'acide sulfurique il se transforme d'une manière suffisamment rapide pour qu'il se conduise comme un système à une seule composante. C'est donc pour la première fois que nous avons eu l'occasion de nous rendre compte de la place que nous devons attribuer, parmi les systèmes binaires, à ces équilibres de systèmes en apparence à une seule composante.

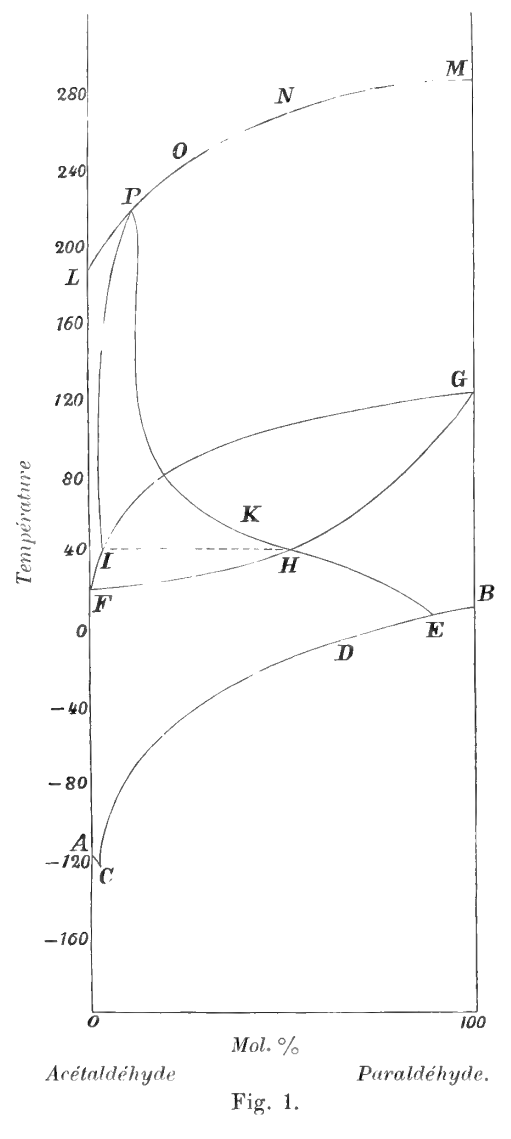


Fig. 1.

Voici les résultats principaux de ces recherches.

Nous avons d'abord examiné les phénomènes de congélation de mélanges d'acétaldéhyde et de paraldéhyde. On sait qu'à l'état pur la paraldéhyde fond à 12°,55 (fig. 1, point *B*). Ce point de congélation s'abaisse, par addition d'acétaldéhyde, suivant la courbe *BEDC* qui s'étend jusqu'au voisinage immédiat de l'acétaldéhyde pure.

A l'aide d'instruments mis à notre disposition par M. le Prof. Kamerlingh Onnes, nous avons trouvé pour point de fusion de l'acétaldéhyde — 118°,45 [1]) (point *A*). La courbe de fusion de l'acétaldéhyde ne s'étend que jusqu'à — 119°,9 (*C*),

[1]) M. Ladenburg donne — 120°.

où elle rencontre celle de la paraldéhyde. Le point *C* est donc un point eutectique.

	Point de fusion	% de paraldéhyde.
B	+ 12°,55	100
E	+ 6 ,8	88,1
D	— 4 ,0	67,1
C	— 119 ,9	1,4
A	— 118 ,45	0

Nous avons déterminé ensuite les points d'ébullition des mélanges sous 1 atm. de pression, et à l'aide d'un appareil approprié nous avons déterminé la composition de la vapeur émise par ces mélanges bouillants. Les points d'ébullition forment la courbe *FHG*; les compositions des vapeurs sont représentées par la courbe *FIG*; les points principaux sont les suivants:

F	20°,7	point d'ébullition de l'acétaldéhyde pure
I	41 ,7	vapeur à 2,5 % de paraldéhyde
H	41 ,7	liquide à 53,5 % de paraldéhyde
G	123 ,7	point d'ébullition de la paraldéhyde pure.

Par suité de la grande différence de volatilité des deux composantes, les courbes des liquides et des vapeurs sont fort écartées l'une de l'autre. La vapeur d'un mélange contient beaucoup plus d'acétaldéhyde que le liquide même; il est donc facile de séparer les deux substances par fractionnement.

Nous avons déterminé en troisième lieu les températures critiques des composantes et de quelques mélanges (seule la température critique de l'acétaldéhyde avait été évaluée antérieurement à 184° par M. VAN DER WAALS). Nous avons trouvé:

	Temp. crit.	% de paraldéhyde.
L	188°	0
P	221°	11,0
O	241°	22,0
N	270°	50,0
M	286°	100,0.

Telles sont les relations aussi longtemps qu'il ne s'opère pas de transformation d'acétaldéhyde en paraldéhyde ou inversement.

Du moment qu'on introduit une trace de catalysateur, de préférence un acide, les deux espèces de molécules peuvent se transformer l'une dans l'autre, jusqu'à ce qu'il s'établisse un état d'équilibre caractéristique pour la pression et la température choisies [1]).

Nous avons observé que par là le point d'ébullition de *tous* les mélanges atteignait 41°,7 au bout de fort peu de temps; et comme, d'après la courbe *FHG*, ce point d'ébullition correspond à 53,5 % de paraldéhyde, nous voyons que telle est la proportion des deux substances pour laquelle il y a équilibre à cette température et sous la pression d'une atm. Comme la vapeur correspondante (point *I* de la courbe des vapeurs *FIG*) ne contient que 2,5 % de paraldéhyde, il est donné par là une explication rationnelle du fait, connu depuis longtemps, que par distillation de la paraldéhyde en présence d'un peu de H_2SO_4 on recueille de l'acétaldéhyde presque pure.

A mesure que la température devient plus basse, le liquide en équilibre se déplace suivant la droite *HE*, qui rencontre la courbe de fusion de la paraldéhyde en un point *E*, correspondant à 6°,8 et 88,1 % de paraldéhyde.

Il en résulte que, quel que soit le mélange dont on part, quand on y ajoute une trace de H_2SO_4 il cristallise par refroidissement toujours de la paraldéhyde à une température de 6°,8, et, comme la transformation de l'acétaldéhyde en paraldéhyde s'effectue rapidement, même à cette température, la masse entière se solidifie à l'état de paraldéhyde pure. Nous avons reconnu que tel était le cas, même quand nous partions d'acétaldéhyde pure. Inversement, en présence d'une trace d'un catalysateur la paraldéhyde ne fond pas à 12°,5 mais à 6°,8, par suite d'une transformation partielle en acétaldéhyde.

Nous ne savons rien de l'équilibre dans la vapeur à ces basses températures. Nous en savons quelque chose, au contraire, à des températures relativement élevées.

[1]) Il se forme il est vrai un peu de métaldéhyde, mais la portion qui en reste dissoute est tellement faible que l'on peut complètement négliger son influence sur le système considéré. Comment cette métaldéhyde se comporte à des températures élevées, voilà ce que de nouvelles recherches doivent encore établir.

Les courbes *FHG* et *FIG* se rapportent à la pression d'une atmosphère. On pourrait toutefois déterminer de pareilles courbes pour des pressions plus élevées et trouver ainsi comment se déplacent les points *H* et *I* sous l'influence de la pression. On doit aboutir ainsi à la ligne critique *LM*, où les compositions de la vapeur et du liquide, dans les conditions d'équilibre, sont évidemment devenues identiques. Une série de déterminations nous ont appris que le point *P* où cela a lieu correspond à 221° et 11 % de paraldéhyde.

A ces températures élevées l'équilibre finit d'ailleurs par s'établir, même sans catalysateur, au bout d'un certain temps.

De la position du point *P* on peut conclure que la courbe *EHKP*, qui représente comment la composition du liquide en équilibre varie avec la température, commence par se rapprocher très rapidement (portion *EHK*) [1]) de l'acétaldéhyde pure, mais que cette variation de composition devient de moins en moins rapide, au point que l'on pourrait se demander si, pour des pressions relativement élevées, cette courbe ne revient pas vers des proportions d'acétaldéhyde plus faibles.

Tel est certainement le cas pour la vapeur, qui contient encore 2,5 % de paraldéhyde à 41°, en contient moins à 100° et finit par en contenir 11 % à 221°. Ici on voit que l'influence de la pression finit par être nettement prépondérante. Comme la paraldéhyde est un polymère triple, l'influence de la pression est très grande.

Si l'on donne de la figure une représentation dans l'espace, dans le genre de celle que je viens de donner [2]), on voit que les états d'équilibre, où il est tenu compte de la possibilité d'une transformation de l'acétaldéhyde en paraldéhyde et réciproquement, sont représentés par des lignes sur les surfaces qui se rapportent au cas où les deux composantes restent invariables.

On peut en donner du reste une autre représentation encore, qui fait voir les phénomènes d'une manière plus générale.

On peut se servir notamment d'une représentation p, t, x, et construire une surface donnant l'équilibre entre les deux espèces de molécules dans un phase homogène, vapeur ou liquide. La forme générale d'une pareille surface d'équilibre, pour le système acétaldéhyde-paraldéhyde, peut être aisément déduite de l'analogie avec d'autres équilibres gazeux

---

[1]) Le point *K* (50°,5 et 39,4 %) a été déterminé par M. Turbaba.

[2]) Ces *Archives*, (2), 8, 92, 1903.

bien connus; on doit songer que la paraldéhyde absorbe de la chaleur pour se transformer en acétaldéhyde, et se forme par compression aux dépens de cette dernière substance.

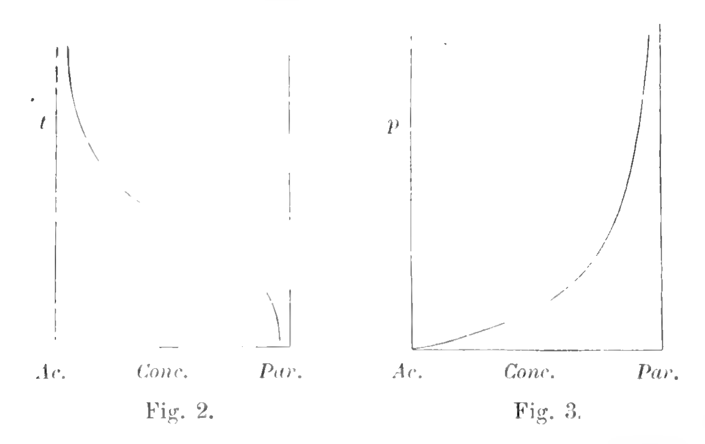


Fig. 2. Fig. 3.

L'allure générale de la courbe d'équilibre sous pression constante est reproduite fig. 2; celle pour température constante est donnée fig. 3. Supposons maintenant que par tous les points d'une courbe t, x, tracée dans un plan de base, on mène des plans verticaux portant des courbes p, x, comme fig. 3; on obtient ainsi une surface p, t, x d'une forme toute particulière, qui donnerait pour chaque température et chaque pression le rapport acétaldéhyde: paraldéhyde pour lequel il y a équilibre.

A l'état de vapeur et sous des pressions pas trop grandes il est possible de déterminer théoriquement cette allure. Pour des pressions relativement élevées et pour l'état liquide le problème est plus difficile, bien que l'allure générale soit encore assez certaine. Une pareille surface d'équilibre, on pourrait se l'imaginer d'abord pour des températures supérieures à celles de la courbe critique LM. A ces températures la surface pourrait avoir une étendue considérable, aussi bien dans le sens vertical que dans le sens horizontal. Mais la forme de la surface exige que, par abaissement de température, elle rencontre d'abord la surface à deux nappes liquide-vapeur; d'après nos recherches cela a lieu au point P. A des températures plus basses encore, la surface d'équilibre devient discontinue et se sépare en une surface d'équilibre pour les états vapeurs et une autre pour les états liquides.

Les courbes PI et $PKHE$ de la fig. 1 sont les courbes d'intersection de ces surfaces avec la surface à deux nappes. On devrait y ajouter

évidemment les courbes d'intersection avec les autres surfaces de vapeurs et de liquides dont il a été question dans la note précédente (l. c.)

Nous voyons ainsi que les équilibres particuliers, qui se présentent dans une transformation possible d'une des deux composantes dans l'autre, peuvent toujours être considérés comme provenant de l'intersection de la figure générale dans l'espace, représentant les équilibres des phases, avec la surface représentant les équilibres moléculaires dans chaque phase.

QUELQUES REMARQUES SUR L'ALLURE DE LA TRANSFORMATION MOLÉCULAIRE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Je crois pouvoir admettre comme universellement connu le fait que l'acide acétique peut être considéré comme un mélange de molécules simples et doubles, et que dans la vapeur saturée le nombre des molécules doubles diminue à mesure que la température s'élève. Tel est le cas aussi pour NO_2. D'après ces deux exemples, les plus connus, de transformation moléculaire, on serait peut-être tenté de conclure que cette allure de la transformation est la seule possible. Il est cependant aisé de voir que l'allure inverse peut se présenter également, et de la figure 1 d'une communication récente [1]) de M. BAKHUIS ROOZEBOOM je crois pouvoir déduire qu'il en est probablement ainsi dans la transformation moléculaire de l'acétaldéhyde en paraldéhyde.

Prenons l'équation de la transformation moléculaire, donnée à la p. 29 de *Cont.* II, savoir:

$$log \frac{(v-b)x}{(1-x)^2} = \frac{2(E_1-E_2)}{R_1 T} + 1 - \frac{2(H_1-H_2)}{R_1}.$$

Dans cette équation, $1-x$ représente le poids des molécules simples et x celui des molécules doubles sur 1 gr. de substance. S'il se formait des molécules de multiplicité n, l'équation se transformerait en

$$log \frac{(v-b)^{n-1} x}{(1-x)^n} = \frac{A}{T} + B.$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 97, 1903.

Il est vrai que je ne suis arrivé à donner à cette équation cette forme simple qu'en faisant au sujet des grandeurs a et b des hypothèses particulières, hypothèses qui ne seront remplies que dans le cas où il est permis de supposer les molécules multiples comme provenant d'une simple juxtaposition des molécules simples, sans qu'il en resulte une modification plus profonde de leur structure. Comme je ne me propose toutefois d'appliquer la formule trouvée qu'à des vapeurs saturées sous basse pression, c. à d. dans des conditions où l'influence des grandeurs a et b peut être négligée, nous pourrons considérer l'équation en question comme suffisamment exacte.

Nous en déduisons

$$(n-1)\frac{dv}{vdT}+\frac{dx}{dT}\left(\frac{1}{x}+\frac{n}{1-x}\right)=-\frac{A}{T^2}.$$

Pour une vapeur saturée sous basse pression:

$$pv=R_1 T\left(1-\frac{n-1}{n}x\right),$$

d'où il suit que

$$\frac{dp}{pdT}+\frac{dv}{vdT}=\frac{1}{T}-\frac{\frac{n-1}{n}\frac{dx}{dT}}{1-\frac{n-1}{n}x}.$$

Remplaçant $\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}$ par la valeur précédemment trouvée il vient:

$$T\frac{dx}{dT}\frac{1}{x(1-x)\left(1-\frac{n-1}{n}x\right)}=(n-1)\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)-\frac{A}{T}.$$

On voit ainsi que dans la vapeur saturée le nombre des molécules multiples doit augmenter ou diminuer à mesure que la température s'élève, suivant que

$$(n-1)\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)> \text{ou} <\frac{A}{T}.$$

Pour une substance normale $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ est approximativement égal à $7\frac{T_{cr}}{T}$.

Si la substance subit une transformation moléculaire, le facteur 7 doit être modifié, et cette modification, dépendante de la température, peut même être assez considérable. Si nous ne désirons toutefois pas une détermination numériquement exacte, mais que nous nous demandons seulement si x peut réellement varier de deux manières avec la température, nous pouvons dire que:

„Si la quantité de chaleur dégagée par la combinaison de n molécules simples pour former une molécule multiple est si grande qu'elle dépasse de beaucoup $(n-1) 7\, T_{cr}$, comme c'est le cas pour l'acide acétique, la vapeur saturée sera d'autant moins associée que la température sera plus élevée. Par contre, si cette quantité de chaleur est beaucoup plus petite que $(n-1)\, 7\, T_{cr}$, c'est le contraire qui aura lieu."

Si l'on passe à des vapeurs saturées relativement denses et que l'on se rapproche de la température critique, la différence d'allure disparaîtra généralement.

Si dans l'équation:

$$(n-1)\frac{T}{v-b}\frac{dv}{dT}+T\left(\frac{1}{x}+\frac{n}{1-x}\right)\frac{dx}{dT}=-\frac{A}{T}$$

on considère la valeur de $-\frac{T}{v-b}\frac{dv}{dT}$ pour la vapeur saturée à toutes les températures comprises entre 0 et T_{cr}, on trouve que cette grandeur passe par un minimum à une certaine température. Pour des températures très basses on peut l'égaler à $f\,\frac{T_{cr}}{T}$, de sorte qu'elle est infiniment grande au zéro absolu. Mais pour $T=T_{cr}$ elle est également infiniment grande, parce qu'au point critique $-\frac{dv}{dT}$ est infiniment grand. La valeur de T pour laquelle la valeur de cette grandeur est un minimum doit être la même fraction de T_{cr} pour toutes les substances normales. Pour des substances à transformation moléculaire la valeur de cette fraction est modifiée. Les observations de M. Sidney Young permettent de calculer, au moins approximativement, la valeur de cette fraction pour un grand nombre de substances.

Au-dessus de la température pour laquelle $-(n-1)\frac{T}{v-b}\frac{dv}{dT}=\frac{A}{T^2}\frac{dx}{dT}$ redevient positif même pour l'acide acétique. Pour des substances qui se conduisent comme l'acide acétique il y a donc un minimum de x.

La fig. 1 de M. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.) offre un pareil minimum pour la paraldéhyde, d'où l'on conclurait que sa transformation suit la même allure que celle de l'acide acétique. Je tiens néanmoins pour possible que par des recherches directes plus précises on constaterait que ce minimum n'existe pas. Et, s'il existe réellement, il est probable qu'il s'observerait à une température beaucoup plus élevée.

Mais même s'il était prouvé en définitive que cette transformation encore appartient au type de l'acide acétique, je crois qu'il n'est pas superflu d'avoir fait voir que l'autre allure est également possible. La conduite anormale des alcools, de l'eau etc. est attribuée à une transformation moléculaire possible, et pourtant la vapeur saturée de ces substances obéit de mieux en mieux aux lois des gaz parfaits, à mesure que la température est plus basse. Toutes les observations prouvent que la vapeur d'eau saturée à 100° présente une densité plus élevée de $2\,{}^1/_2\,\%$ que la valeur théorique, déduite des lois des gaz parfaits; à la température ordinaire, par contre, sa densité ne diffère pas notablement de celle que l'on calcule par l'application des lois de BOYLE et GAY-LUSSAC. Si le type acide acétique existait seul dans une transformation moléculaire, l'hypothèse que l'eau aussi présente une telle transformation aurait pour conséquence que l'écart devrait augmenter par abaissement de température. Il est très probable que cet écart de $2\,{}^1/_2\,\%$ pour la vapeur d'eau saturée à 100°, écart dont il est impossible de rendre compte par les écarts ordinaires des lois des gaz parfaits présentés par les substances normales, est produit par la présence de molécules complexes, mais nous devons admettre en même temps que la chaleur de transformation est inférieure à la limite que nous venons de donner.

L'équation dont nous venons de faire usage ici a été déduite antérieurement (*Cont.* II, p. 29) par l'application directe du principe d'équilibre d'après lequel une quantité donnée de matière se distribue, à température et volume donnés, de telle manière que l'énergie libre soit un minimum. A cet effet nous avons pris une quantité déterminée de matière, p. ex. l'unité de poids, et nous avons supposé qu'elle était constituée par $1-x$ gr. de molécules simples et x grammes de molécules doubles. Une variation de x n'entraînait pas de variation de la quantité de matière.

On pourrait aussi considérer un mélange composé de $1-x$ molécules simples et x molécules doubles, et appliquer le principe que, quand il y a équilibre, le potentiel thermodynamique pour une quantité moléculaire

des molécules multiples est n fois plus grand que pour les molécules simples. Il va de soi que dans ces conditions la fonction linéaire de x, que nous avions négligée ailleurs, doit entrer ici en ligne de compte. Si l'on pose donc:

$$\zeta = MRT\{\mu + (1-x)\,log(1-x) + x\,log\,x\} + \\ + T\{\alpha(1-x) + \beta x\} + \gamma(1-x) + \delta x$$

il vient

$$\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}} = MRT\{\mu - x\mu'_x + log(1-x)\} + \alpha T + \gamma,$$

et

$$\zeta + (1-x)\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}} = MRT\}\mu + (1-x)\mu'_x + log\,x\{ + \beta T + \delta.$$

De

$$\zeta + (1-x)\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}} = n\left\{\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}}\right\}$$

on déduit alors:

$$log\frac{x}{(1-x)^n} = (n-1)\}\mu - x\mu'_x\{ - \mu'_x + B + \frac{A}{T}.$$

Cette dernière équation conduit aux résultats trouvés tantôt d'une manière plus simple encore que celle employée primitivement. Elle a en outre cet avantage que les grandeurs x et μ conservent la signification que nous leur avons attribuée dans la théorie d'un système binaire.

Des transformations dans le genre de celle de l'acétaldéhyde en paraldéhyde, transformations que l'on peut provoquer à volonté à l'aide d'un catalysateur et dans lesquelles la composition peut être déterminée par l'expérience, sont de la plus haute importance pour l'étude de l'allure de la transformation moléculaire. Dans des transformations comme celle de l'acide acétique, la densité est le seul indice du degré de transformation, — et cet indice est en défaut dès que nous opérons dans des circonstances où les écarts des lois des gaz parfaits sont considérables. Aussi est-il impossible de donner la preuve expérimentale du fait qu'il y a une température pour laquelle le nombre des molécules doubles dans la vapeur saturée de l'acide acétique est un minimum. A la température où la théorie fait prévoir ce minimum, 0,8 à 0,9 T_{cr}, la densité de la vapeur saturée est déjà suffisamment élevée pour qu'il soit presque impossible d'en rien conclure avec certitude au sujet de l'allure de la transformation moléculaire.

PHÉNOMÈNES CRITIQUES DE LIQUIDES PARTIELLEMENT MISCIBLES

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

La communication faite par M. KUENEN à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, dans la séance du 27 septembre 1902, et portant le même titre, m'a suggéré les remarques suivantes.

Dans ma communication du 25 mars 1899, je suis parti de cette idée que la série des points de plissement qui s'observent à diverses températures, soit qu'on les raccorde par une courbe de plissement, soit qu'on les représente dans le plan (x, v) doivent former une ou plusieurs lignes contigues, dans un sens mathématique bien entendu.

Quand l'expérience donna pour des mélanges d'éthane et d'alcool éthylique deux courbes de plissement séparées, je les ai raccordées par une portion théorique.

Si l'on veut raccorder les deux portions trouvées de manière à en former une seule courbe, cela peut s'effectuer de deux façons bien simples. Ou bien on peut opérer le raccordement de telle manière que l'allure de la courbe soit continue même au point de vue de la direction, ou bien on peut réunir les extrémités des lignes expérimentales par une ligne qui présenterait en ces points un changement brusque de direction, de manière à suivre à peu près l'allure de la pression des trois phases, tout en restant toujours au-dessous de cette pression.

Je croyais alors qu'il fallait raccorder les deux portions de la courbe de plissement de la première manière. Les particularités qui en étaient la conséquence, savoir l'existence d'un minimum et d'un maximum de température, l'expérience en fit connaître la possibilité et nous en a

même fourni des exemples. Au moins pour ce qui regarde l'existence d'un minimum de température. Quant à la particularité présentée par l'autre mode de raccordement, c. à d. le changement brusque de direc tion, il n'avait jamais été observé.

Une fois que le choix est fait, si l'on veut en examiner la portée, on doit évidemment examiner ses conséquences. Or, de ces conséquences je rappellerai quelques-unes: 1°. il y a un mélange dont la température critique est un minimum, 2°. il y a un mélange dont la température critique est un maximum, 3°. en dehors des limites de température des trois phases, il y a des points de plissement non accessibles à l'observation parce qu'ils sont situés au-dessus de la surface ψ empirique.

Dans ces conditions il faut qu'à une certaine température un pli se détache du pli principal, qui se réduit à un point à une température plus élevée (le maximum de température critique). J'ai donné antérieurement (*Cont.* II, pp. 187 et suivv.) de ce phénomène une description succincte, mais absolument exacte. Or, comme M. Kuenen admet comme exacte la façon dont les deux portions expérimentales de la courbe de plissement ont été raccordées, je dois considérer comme une inconséquence qu'il n'en admet pas l'interprétation.

Une question plus importante toutefois est celle de savoir si notre choix a été judicieux, et s'il n'aurait pas mieux valu donner à la ligne de raccordement deux changements brusques de direction. Cela voudrait dire peut-être que le point de plissement, dont l'allure est donnée par la portion théorique, est un autre que celui qui nous est donné par l'expérience. A la p. 321 de la communication de M. Kuenen je lis bien qu'il a déduit d'autres lignes la figure que j'avais donnée primitivement. Je crois toutefois devoir interpréter ce qu'il a écrit en ce sens qu'il s'est convaincu de cette manière de la possibilité de réunir les deux extrémités des branches expérimentales. Il me semble donc que la manière dont le raccordement doit être opéré n'est par là pas encore établie. Depuis quelque temps déjà d'ailleurs j'étais dans l'incertitude à ce sujet. Le raccordement continu exige en effet l'existence d'un mélange à maximum et d'un autre à minimum de température critique. Et, bien que dans ma communication de 1899 j'aie exprimé l'opinion qu'on réussirait à en rendre compte, je dois avouer à présent que mes recherches ultérieures me font de plus en plus considérer comme improbable l'existence d'un maximum de température critique.

Il me semble que la question est maintenant tranchée par les observations de M. KUENEN, qui a déterminé expérimentalement une portion de courbe de plissement, commençant au point critique de l'alcool méthylique, et donnant l'allure d'un point de plissement qui appartient à un pli dont le sommet est tourné vers les petits volumes. La circonstance que $\frac{dp}{dT}$ est négatif, ou tout au moins plus petit que $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, est en parfaite harmonie avec cette autre que $\frac{d^2v}{dx^2}$ est positif.

Si le sommet de ce pli avait été tourné du côté des grands volumes, l'allure de la courbe de plissement, dans le cas des mélanges d'éthane et d'alcool méthylique, aurait également pu être rendue moyennant un maximum et un minimum de T_{cr}. Mais à présent il me semble qu'on ne peut faire autre chose qu'admettre avec M. KUENEN que la portion théorique d'une courbe de plissement donne l'allure d'un point représenté par M. KORTEWEG (voir p. ex. ces *Archives*, (1), 24, p. 305, fig. 12), appartenant à un pli latéral, et que l'on obtient en prolongeant la courbe connodale de ce pli jusque dans la région labile. La discontinuité dans la courbe de plissement résulterait ainsi du fait que la portion théorique exprime l'allure d'un autre point de plissement que celui auquel se rapportent les portions expérimentales.

Revenons aux mélanges d'éthane et d'alcool éthylique; à la température T_B il commence à se former une bosse dans la courbe spinodale, du côté des petits volumes; on obtient en même temps une nouvelle courbe connodale qui, quand on la poursuit jusque dans la portion instable, présente un nouveau point de plissement. En d'autres termes, le point de plissement déjà existant se sépare en deux. Ce deuxième point de plissement est situé du côté de l'éthane, et commence par se déplacer avec grande rapidité. A des températures plus élevées le pli latéral s'étend, et en même temps la partie du pli principal qui avait son point de plissement du côté de l'éthane se resserre. Au moment où cette dernière portion va disparaître, le deuxième point de plissement coïncide avec le point de plissement qui est dessiné en A (fig. 1, p. 319). Il y a bien quelques différences de détails avec la description donnée par M. KUENEN, mais on aurait besoin d'un grand nombre de figures aussi bien pour faire voir les divergences que pour montrer ce qu'il y a de concordant.

Dans le cas de l'éthane et de l'alcool méthylique, il y a une température

T à laquelle (voir fig. 2, p. 326) le point de plissement théorique, qui appartient au pli latéral du côté de l'alcool, coïncide avec le point de plissement que l'on observe du côté de l'éthane. A des températures plus basses ce point se déplace dans le plan x—v du côté de l'alcool et tend asymptotiquement vers le point de plissement expérimental, avec lequel il forme ce que M. KORTEWEG appelle un „système double hétérogène". Quand on représente ces points sur une courbe de plissement, il faut nécessairement qu'il soit satisfait à la condition qui résulte du fait que tous ces points sont situés au-dessous du triangle des trois phases, et notamment du côté des petites pressions. A des températures très basses il se peut même qu'ils pénètrent dans la région des pressions négatives. La fig. 2 de M. KUENEN doit donc être complétée par une ligne théorique partant de A, revenant immédiatement vers des températures plus basses et située au-dessous de la courbe qui représente la pression du système des trois phases. L'asymptote dont se rapproche la branche supérieure, qui commence en C_2, sera également une asymptote pour la branche théorique. Pour cette dernière branche aussi $\frac{d^2v}{dx^2}$ doit être positif, donc

$$\frac{dp}{dT} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Il semble que l'ascension rapide de cette branche pour de basses températures soit en contradiction avec cette inégalité. Si nous remarquons toutefois que pour des valeurs de v, voisines du volume limite, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ tend également vers l'infini, cette contradiction apparente disparaît.

Ce qu'il y a de surprenant, à mon avis du moins, c'est que ces points de plissement théoriques servent à établir la continuité dans l'allure des points de plissement pratiques. Mais d'un autre côté cette circonstance, que nous venons de trouver pour l'allure de ces points de plissement théoriques une signification aussi importante, et en même temps si simple au fond, rend plus forte encore ma conviction que la description exacte du phénomène est maintenant donnée, du moins pour ces cas où le pli longitudinal a son sommet tourné du côté des petits volumes.

Mais, si la description du phénomène est devenue plus exacte, nous devons constater d'un autre côté que nous ne sommes guère plus avancés dans son explication, et que même les chances de trouver une telle

explication sont devenues moindres. Nous n'avons notamment plus à chercher dans quelles circonstances un mélange de deux substances peut présenter un maximum et un minimum de température critique. Même la question de savoir si la grandeur de la molécule de la substance normale a une influence sur l'allure du point de plissement a perdu de son importance directe. Il en est de même de cette autre, si par le remplacement de l'éthane par un terme plus élevé de cette série d'hydrocarbures la limite entre les deux manières de se comporter, située entre l'alcool méthylique et l'alcool éthylique dans le cas de l'éthane, est déplacée vers des termes plus élevés de la série alcoolique [1]). A plus d'un point de vue je suis donc ramené à chercher une cause pour la formation d'une saillie dans la courbe spinodale du côté des petits volumes. Dans le cas de mélanges d'une substance normale avec une autre en voie d'association, cette explication peut probablement être trouvée dans la circonstance que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ peut prendre chez ces mélanges une valeur extraordinairement grande; et comme l'équation de la courbe spinodale peut s'écrire:

$$-\frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2,$$

il pourra en être de même de la valeur de $-\frac{\partial p}{\partial v}$. Il est certain que l'on peut rendre compte de cette manière de la saillie en question. Mais de cette remarque à un calcul suffisant il y a probablement loin.

On voit dans tous les cas que la connaissance des phénomènes critiques de mélanges de substances non miscibles en toutes proportions a été considérablement avancée par les recherches de M. KUENEN; j'espère donc qu'il continuera dans cette voie.

[1]) Depuis quelque temps déjà on prépare dans mon laboratoire des expériences dans le but d'examiner si avec le propane cette limite ne se trouverait pas entre les alcools éthylique et propylique; mais diverses circonstances ont jusqu'ici arrêté ces recherches.

GALILÉE ET MARIUS,

PAR

J. A. C. OUDEMANS et J. BOSSCHA.

I. Introduction.

Dans la livraison de septembre 1901 de la *Bibliotheca mathematica* M. Favaro, ayant pris connaissance du Programme de la Société hollandaise des Sciences à Harlem pour 1900 [1]), a présenté quelques remarques au sujet d'une question, mise au concours par cette Société, et a exprimé sa surprise à l'égard des motifs, pour lesquels les juges n'ont pas cru pouvoir accorder le prix à l'unique réponse qui leur avait été soumise. La question proposée était la suivante: „On demande une étude „comparée et critique des observations relatives aux satellites de Jupiter, „mentionnées dans le *Nuncius Sidereus* de Galilée et le *Mundus Jovialis* „de Simon Marius. On désire voir décider jusqu'à quel point l'accusa„tion de plagiat, portée par Galilée contre Marius, peut être consi„dérée comme fondée (Humboldt's Kosmos II, p. 357)."

Dans le résumé du jugement émis sur la réponse, le passage suivant a particulièrement attiré l'attention de M. Favaro: „Le volumineux „mémoire envoyé en réponse, — 235 pages in-folio écrites en langue „allemande, — fut successivement soumis à MM. J. A. C. Oudemans „à Utrecht, E. F. van de Sande Bakhuyzen à Leide, et J. C. Kapteyn „à Groningue. La lecture des rapports émis montre que les membres „du jury ont été amenés à examiner eux-mêmes la question posée, ce „qui n'a pas laissé de leur coûter un long travail. Les trois rapporteurs „conclurent de même: les accusations de Galilée n'ont aucun fonde„ment sérieux."

---

[1]) *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la Société hollandaise des Sciences* etc., Série II, Tome IV, p. 2.

Etonné que l'on pût mettre en doute la justice de l'anathème lancé par GALILÉE contre MARIUS et qui, d'après un témoignage tiré de la Correspondance de HUYGENS, a fait regarder l'astronome allemand comme le type du plagiaire, le savant auteur de l'Edizione Nazionale des *Opere di Galileo Galilei* exprime le désir de voir publier les arguments qui ont conduit les juges à une conclusion aussi inattendue, et exprime à cet égard ses sentiments en des termes, qui ont l'air d'un défi adressé aux auteurs de la sentence.

Animés du même désir que M. FAVARO, celui de voir triompher la vérité, nous satisfaisons volontiers à sa sommation.

M. FAVARO, augurant quelque résultat important d'un travail de 235 pages, qui tend à accabler la mémoire de MARIUS, espère „voir „porter à la lumière le travail dans lequel, à en juger par son étendue, la „question doit avoir été traitée avec beaucoup d'ampleur, ainsi que les „motifs qui ont porté les juges à s'exprimer d'une manière que plusieurs „estimeront en contradiction complète avec ce qui était jusqu'ici sou- „tenu généralement."

Nous devons laisser à l'auteur du Mémoire refusé le soin de satisfaire au premier de ces deux vœux. Quant au second. pour le remplir nous n'aurons pas à nous imposer un bien rude travail. Notre principal argument est l'absence absolue de preuves du délit imputé à MARIUS. Les nouvelles études qui, d'après M. FAVARO, doivent avoir conduit à notre résultat, n'ont exigé, de notre côté, que les ressources ordinaires de l'astronomie actuelle.

Nous devons également décliner l'honneur d'être arrivés à une conclusion entièrement nouvelle, en contradiction complète avec ce qui a été jusqu'ici admis généralement. En effet, les exceptions à cette règle générale sont nombreuses et parmi elles il y en a d'importantes.

M. FAVARO cite lui-même le Mémoire de M. JULIUS MEYER, actuellement président de la Cour de justice à Ansbach. Nous n'en avions pas connaissance, mais, sur notre demande, l'auteur a eu l'obligeance de nous l'envoyer. M. MEYER, qui affirme, — contrairement à ce que suppose M. FAVARO, — n'être ni de la même ville, ni de la même famille que SIMON MARIUS, tout en reconnaissant que quelques auteurs ont attribué la découverte des satellites de JUPITER à GALILÉE, cite vingt autres qui l'attribuent à MARIUS. Il est vrai que ce ne sont pas tous des autorités de premier ordre, et que l'on peut tout d'abord mettre de côté les lexicographes, dont on ne peut attendre

l'étude des sources ou une critique approfondie. Mais lorsqu'on prend l'avis d'un astronome, qui fait preuve d'avoir lu l'ouvrage de MARIUS, le jugement en général n'est nullement en défaveur de l'astronome allemand.

Personne d'ailleurs ne contestera que GALILÉE a été le premier à faire connaître, dans un écrit public, les merveilles que la lunette hollandaise fit découvrir dans le ciel étoilé, et que de plein droit l'honneur lui en est dû. Ce n'est pas là la question. Il s'agit de savoir, si MARIUS a pu de bonne foi affirmer que l'une de ces merveilles, le système des 4 satellites de Jupiter, a été aperçue et reconnue par lui presqu'en même temps que par GALILÉE, et si son *Mundus Jovialis* est un travail sérieux ou bien un emprunt malhonnête.

Commençons par JEAN DOMINIQUE CASSINI (CASSINI I) qui, dans son excellent Mémoire intitulé: „les Hypothèses et les Tables des Satellites de Jupiter réformées sur de nouvelles Observations" (*Divers Ouvrages d'astronomie par* M. CASSINI, Amsterdam, chez PIERRE MORTIER, 1736, p. 412), après avoir dit que GALILÉE mettait en doute si MARIUS avait jamais vu ces satellites, s'exprime ainsi: „On n'en sçaurait néan-„moins douter, si on examine la méthode dont il (MARIUS) dit qu'il s'est „servi pour les observer, qui apparemment ne seroit pas tombée dans „la pensée d'une personne qui ne l'eust pratiquée: les difficultez qui se „rencontroient dans la pratique de ces observations y estant fort bien „representées".

Citons encore KÄSTNER qui, dans sa *Geschichte der Mathematik*, Tome IV p. 127, se prononce ainsi: „Il (MARIUS) ne nie pas la décou-„verte" (des satellites) „par GALILÉE en Italie, mais l'un et l'autre „ayant pu diriger leur lunette vers Jupiter, je ne vois aucune raison „de douter de la véracité de MARIUS"; et plus loin dans le même ouvrage, p. 133: „si GALILÉE est maltraité par les philosophes dialec-„tiques, lui-même il a été injuste envers MARIUS." Enfin (p. 134): „La „vraie conclusion serait celle-ci: MARIUS n'aurait pas fait ses observa-„tions avec assez d'exactitude et se serait formé une fausse hypothèse à „l'égard des orbites des Satellites" [1]).

[1]) Ces deux dernières assertions nous paraissent peu exactes. La première manque de fondement, comme l'un de nous l'a démontré dans la Note I, annexée à ce Mémoire. Quant à la fausseté de l'hypothèse admise par MARIUS en 1614, nous verrons dans la suite que cette hypothèse approchait plus près de la vérité que celle émise par GALILÉE en 1623.

Humboldt, dans son *Cosmos* T. II, p. 337, s'exprime comme suit: „les Satellites de Jupiter, les premières planètes secondaires trouvées au „moyen de la lunette, ont été découverts le 29 décembre 1609 par „Simon Marius à Ansbach et le 7 janvier 1610 par Galilée à „Padoue. Quant à la publication de cette découverte, Galilée devança, „par le *Nuncius Sidereus* en 1610, le *Mundus Jovialis* de Simon Mayer, „paru en 1614.

Humboldt ne s'est donc pas aperçu de la différence des calendriers, le calendrier Julien employé par Marius et le Grégorien employé par Galilée; mais quoique, si l'on n'a pas égard à cette différence, il semble exister un avantage de 9 jours en faveur de Marius, il n'y attache avec raison pas grande importance. Toutefois, il paraît que Humboldt ne doute nullement de la vérité du récit de Marius.

R. Wolf, dans sa „*Geschichte der Astronomie*", p. 410, dit: „S. Marius ne publia son écrit, le *Mundus Jovialis*, qu'en 1614, — „et c'est pour cela que, quoiqu'il n'existe aucune raison de douter de „la vérité de son récit, l'on peut tout au plus détourner de lui l'accusa- „tion de plagiat, mais nullement réclamer pour lui la priorité de la „découverte".

Mais la question qui nous occupe ne se laisse pas décider par l'autorité de quelques savants, si célèbres qu'ils soient. De plus, elle ne regarde pas la priorité de la découverte, qui, étant donnée la lunette, ne pouvait échapper au premier observateur quelque peu curieux, qui dirigerait cet instrument vers Jupiter, et nous semble avoir en soi bien peu de mérite. La question posée dans le concours est celle de savoir, si Marius a commis un plagiat et si Galilée avait le droit de le lui reprocher.

II. Etat de l'Astronomie en 1609.

Avant de procéder à l'examen de cette question, jetons un coup d'œil sur l'état de l'astronomie à l'époque des premières découvertes fournies par la lunette de Lipperhey.

Tycho Brahé, qui pendant vingt ans avait observé les étoiles et les planètes à Uranibourg, après avoir été banni de son île Huen, était mort à Prague, le 24 octobre 1601. Guillaume IV de Hesse, presque son égal en matière d'observations astronomiques, l'avait précédé dans la tombe en 1592. Rothmann et Byrgi, ses aides, avaient abandonné

l'astronomie. Kepler s'occupait à Prague à étudier les observations, faites sur Mars par Tycho et ses aides, pour en déduire la nouvelle théorie de cette planète; enfin Tengnagel s'était engagé au service de l'empereur Allemand. L'astronomie pratique était donc entrée dans un état de stagnation. Les Fabricius dans l'Ost-Frise étaient peut-être les seuls, qui s'occupaient d'observations astronomiques. Il semblait que Tycho, avec le vaste appareil de ses grands instruments, avait épuisé ce que l'œil nu dans une recherche systématique pouvait discerner dans le ciel étoilé et que seul le hasard pût fournir quelque fait remarquable, comme la découverte, faite par Fabricius, de la variabilité de Mira de la Baleine, et celle de la nouvelle étoile du Serpentaire faite par Simon Marius et Baldassare Capra.

Marius, après avoir fait, aux frais du Margrave Frédéric de Brandebourg-Ansbach, des études philologiques, mathématiques et astronomiques à l'école princière de Heilsbronn, s'était voué entièrement au culte de l'astronomie. En 1596, il observa et décrivit la grande comète de cette année; il imagina et publia une hypothèse à l'égard du système solaire, qui plus tard parut s'accorder pour la plus grande partie avec le système de Tycho. En 1599 parurent ses *Novae tabulae directionum*, dont le but était de faire connaître, à l'usage des pronostics astrologiques, les positions des planètes par rapport à un horizon quelconque.

Lorsque Tycho, chassé du Danemark, avait accepté l'invitation de l'Empereur Rodolphe II, qui l'appelait à Prague, il proposa à Marius de venir l'assister. Marius, muni d'une lettre de recommandation du Margrave, son protecteur, s'y rendit en mai 1601. Quelques mois plus tard il eut le malheur de perdre un guide si excellent, n'ayant recueilli de son séjour à Prague d'autre avantage que celui d'avoir fait la connaissance de Kepler. Marius retourna dans sa patrie, d'où bientôt, soutenu par une pension annuelle de son patron, il repartit pour visiter Venise d'abord, puis Padoue. Dans cette dernière ville il résida jusqu'en 1605; il y connut Capra et Galilée et fut un des chefs de la confrérie des étudiants allemands. De retour à Ansbach en 1606, il fut nommé astronome de la Cour et s'occupa à composer des annuaires astronomiques et astrologiques et à préparer sa traduction d'Euclide.

Galilée ne s'était encore fait connaître par d'autre publication que celle dans laquelle il décrit le compas de proportion et ce qu'il y avait ajouté pour en faciliter et étendre l'usage. C'était surtout par ses leçons

publiques à Pise et à Padoue qu'il s'était acquis une certaine renommée. A Pise, où il ne resta que trois ans, la hardiesse avec laquelle il se mit en opposition ouverte contre les doctrines scholastiques, en énonçant dans ses leçons des vues incompatibles avec les théories des péripatéticiens, les expériences nouvelles en Italie [1]), qu'il organisait publiquement pour confondre ces dernières, la liberté de sa conduite envers

---

[1]) Telle est l'expérience, rapportée par VIVIANI, (FAVARO, *Gal. Galilei e lo Studio di Padova* I, p. 41) prise de la tour de Pise et tendant à démontrer que les corps de différents poids tombent avec la même vitesse. NELLI (*Vita di Galileo*, I, p. 43) la décrit comme suit: „Che una palla di ferro di cento libbre, cadendo dall'altezza di cento braccia, cade in terra nell'istesso tempo, quanto un'altra di ferro di peso di una sola libbra lasciata cadere dalla medesima altezza." M. FAVARO dit à ce sujet, que de la tour de Pise la philosophie péripatéticienne reçut un coup dont elle ne se releva jamais.

Si telle est la portée de l'expérience, la philosophie péripatéticienne était terrassée depuis plus de quatre ans. L'expérience, en effet, se trouve décrite dans les „Beghinselen des Waterwichts, beschreven door SIMON STEVIN van Brugghe 1586", page 66, en ces termes:

„L'expérience contre ARISTOTE est telle: „Prenez, — comme le professeur JAN „CORNETS DE GROOT, le très diligent examinateur des secrets de la nature, et „moi nous l'avons fait, — deux boules de plomb, l'une dix fois plus grande et „lourde que l'autre, et laissez les tomber d'une hauteur de 30 pieds sur un pla- „teau ou sur quelque chose contre laquelle elles font un son assez fort, et il paraîtra „que la plus légère n'est nullement dix fois plus longtemps en chemin que la plus „lourde, mais qu'elles tombent au même moment sur le plateau de sorte que „les deux sons semblent un seul et même coup".

Les premiers ouvrages de SIMON STEVIN sont pleins de faits et de démonstrations que l'on a attribués plus tard à GALILÉE ou que celui-ci s'est attribué lui-même: les déterminations du centre de gravité d'une pyramide ou d'un paraboloïde tronqué, par laquelle GALILÉE entra dans les bonnes grâces du marquis GUIDOBALDO DEL MONTE (FAVARO l. c. I, p. 30), la composition des forces au moyen du triangle des forces, l'application du principe des vitesses virtuelles, que STEVIN d'ailleurs présente comme une chose connue, la démonstration du rapport qui existe entre le poids d'un corps et la force qui le pousse sur un plan incliné, théorie dont la priorité appartient à STEVIN lui-même. A l'époque où parurent les „Beghinselen der Weegkunst", 1585, STEVIN avait même déjà composé un traité sur la pesanteur de l'air, qui malheureusement a été perdu, mais dont l'existence est attestée par les notes marginales accompagnant les vers latins qui précèdent ce dernier ouvrage, et dans lequel le titre même „de Lochtwicht", le „poids de l'air", est cité. GALILÉE avait de nombreux correspondants en Belgique, au sujet desquels on peut consulter l'ouvrage du docteur GEORGES MONCHAMP, prêtre du diocèse de Liège: GALILÉE *et la Belgique*, Saint-Trond. 1892.

des autorités académiques lui avaient attiré des inimitiés tellement influentes, qu'il jugea prudent de chercher une place hors de sa patrie. A Padoue sa renommée avait grandi encore. Désireux de se signaler dans la lutte contre d'anciens préjugés, GALILÉE, par les talents dialectiques et la verve enjouée, dont plusieurs de ses productions littéraires font preuve, ne manquait pas de gagner, à côté de nombreux ennemis, des admirateurs et amis. Toutefois, il s'y trouvait placé dans des conditions pénibles en raison de la disproportion qui existait entre ses revenus et les dépenses auxquelles il avait à faire face, tant pour son propre compte que pour subvenir aux besoins de sa famille restée sans ressources après la mort du père, VINCENZIO GALILEI.

Soucieux de ménager sa réputation, il se vit obligé de cacher ses sentiments sur la grande question qui menaçait d'une ruine certaine les doctrines anciennes, savoir celle de la mobilité de la Terre et du système Copernicien.

Déjà en 1597, en témoignant à KEPLER qu'il s'empresserait de lire le *Prodromus dissertationum cosmographicarum* que l'auteur lui avait envoyé, il écrivit „ce que je ferai d'autant plus volontiers, que déjà „depuis plusieurs années je suis entré dans les vues de COPERNIC et en „ai déduit les causes de plusieurs effets naturels qui indubitablement ne „peuvent s'expliquer avec l'hypothèse commune. J'ai mis par écrit plu„sieurs raisonnements et réfutations d'arguments contraires, que cepen„dant jusqu'ici je n'ai pas osé publier, effrayé par le sort de notre „maître COPERNIC même, qui quoiqu'il se soit acquis une gloire immor„telle auprès de quelques uns, toutefois auprès d'une infinité d'autres „(car tant est grand le nombre des sots) s'est rendu ridicule et insup„portable."

Malgré les pressantes exhortations de KEPLER, malgré la force de ses propres convictions et la fougue naturelle de son caractère militant et agressif, GALILÉE avait continué à réprimer ses vrais sentiments.

C'est ainsi qu'il était resté en bons termes, d'un côté avec les jésuites et leurs amis, tels que CLAVIO à Rome et PAOLO GUARDO à Padoue, et lié avec PAOLO SARPI à Venise, le défenseur influent des droits de la République contre les empiétements hiérarchiques du pape PAUL V.

III. Invention de la lunette.

Le 2 octobre 1608 les Etats Généraux des Provinces Unies des Pays-Bas s'occupèrent d'une requête qui leur avait été présentée par un lunetier de Middelbourg, Johan Lipperhey, qui, „ayant inventé, „comme Messieurs les Etats le savaient, un instrument pour voir de „loin, demandait de ne pas divulguer cet instrument, de lui accorder „un octroi pour trente ans ou bien une pension annuelle pour le fabri-„quer exclusivement au service du Pays." Les Etats décidèrent que quelques délégués de leur Assemblée communiqueraient avec l'inventeur pour „apprendre de lui s'il ne pourrait améliorer l'instrument de manière „à pouvoir y regarder avec les deux yeux, et avec quel honoraire il „voudrait se contenter."

Avant le 2 octobre l'instrument et son usage étaient donc connus aux Etats; il est très probable que depuis quelque temps déjà le Prince Maurice, auquel la première lunette avait été offerte par l'inventeur, la leur avait communiquée.

Trois jours plus tard les délégués, auxquels les Etats avaient adjoint un représentant de chaque province, se réunirent sur la tour du Quartier du Stadhouder dans le Binnenhof de la Haye, pour faire avec l'inventeur l'essai de la nouvelle invention.

Le 6 octobre ils rapportèrent que l'instrument inventé par Johan Lipperhey leur avait paru pouvoir être utile au service de l'Etat et qu'ils avaient offert à l'inventeur (qui d'abord avait demandé mille florins) trois cents florins pour une lunette en cristal de roche et six cents florins si l'instrument se trouvait perfectionné (c'est à dire construit de manière à pouvoir y regarder avec les deux yeux) et bon.

L'assemblée résolut de différer la question de l'octroi ou de la pension jusqu'après la livraison de la lunette. A la suite d'une nouvelle requête de Lipperhey, lue dans la séance du 11 décembre, deux des commissaires rapportèrent qu'ils avaient examiné l'instrument inventé par Lipperhey pour voir de loin avec les deux yeux et qu'ils l'avaient trouvé bon. Il fut donc proposé de lui payer les six cents florins restants et de lui accorder l'octroi. Mais les Etats, prenant en considération que plusieurs autres avaient connaissance de cette invention pour voir de loin, refusèrent à Lipperhey l'octroi; par contre ils commandèrent encore deux

instruments de l'invention pour voir avec les deux yeux, à livrer au même prix qui avait été promis.

Le procès verbal du 13 février 1609 semble indiquer que, en définitive, les trois instruments ont été payés à LIPPERHEY, 300 florins la pièce.

Ces simples données, absolûment authentiques, suffisent pour donner quelque idée de l'effet produit par l'importante invention. LIPPERHEY crut pouvoir demander mille florins pour le premier instrument et quoique les Etats pussent facilement se convaincre que le tube, muni d'un verre de lunette à chacun de ses bouts, ne cachait aucun mystère, ils concédèrent immédiatement la somme considérable de 300 florins. L'effet merveilleux produit par un appareil aussi simple avait rendu impossible d'en garder le secret. Il paraît d'ailleurs que, comme il arrive presque toujours dans les inventions qui attirent l'attention publique, les inventeurs après coup ne manquaient pas. Le 15 octobre 1608, JACOB METIUS d'Alkmaar sollicitait de son côté un brevet d'invention et nous verrons plus loin qu'à la messe automnale de Francfort,en novembre de la même année, un soi-disant inventeur offrit à vendre un instrument pareil.

Remarquons encore que LIPPERHEY fit preuve de s'appliquer à l'étude de l'instrument en offrant de l'exécuter en cristal de roche, dont il devait avoir reconnu la supériorité en comparaison du verre ordinaire, et qu'il était assez habile artisan pour imaginer et exécuter en quelques semaines le binocle.

A la rapidité avec laquelle l'invention se répandit en dehors des Pays-Bas contribuait sans doute le licenciement, — par suite de la Trève de 12 ans, — des officiers, ingénieurs et simples soldats qu'avait attirés auprès de l'armée du Prince MAURICE la rénommée de ce réformateur de l'art militaire. Deux des lunettes commandées par les Etats à LIPPERHEY furent destinées à être offertes au roi de France HENRI IV. La lettre de l'ambassadeur JEANNIN, datée du 28 décembre 1608, qui en annonçait au Roi le prochain envoi, lui fut portée par CRÉPY, un soldat originaire de Sedan, retournant en France et qui avait servi quelque temps dans la garde du Prince [1]). Il y avait appris l'art de faire les

[1]) VAN SWINDEN, auquel nous devons les détails précédents, a exhumé des Archives de la Haye la réponse fatidique, donnée par HENRI IV le 8 janvier 1809, seize mois avant l'attentat qui lui coûta la vie: „J'aurai plaisir de voir les lunettes dont votre lettre fait mention, encore que j'aie à présent plus grand besoin de celles qui aident à voir de près que de loin."

lunettes de LIPPERHEY. C'est probablement CRÉPY qui fabriqua en France les premières lunettes où elles se répandirent bientôt.

Dès la fin du mois d'avril 1609 elles se vendaient publiquement à Paris dans les boutiques des lunetiers [1]). A Venise, le siège principal de l'industrie verrière, on connaissait déjà en décembre 1608 la présentation au Prince MAURICE d'un instrument à voir de loin. La nouvelle y était connue de PAOLO SARPI [2]), à Rome elle circulait vers la fin d'avril [3]).

En mai 1609, la lunette fut importée à Milan par un français qui se disait l'associé de l'inventeur hollandais [4]). SIRTURUS eut l'occasion de la voir et de la manier chez l'orfèvre qui, sur l'ordre du Comte DE FUENTES, devait la munir d'un tube en argent. Mais déjà partout on rencontrait des hollandais, des français et des italiens qui tâchaient de gagner de

[1]) Journal du Règne de HENRI IV Roi de France et de Navarre. Par PIERRE DE L'ETOILE Grand-Audiencier en la Chancellerie de Paris. Avec des Remarques Historiques et Politiques du Chevalier C. B. A. Et plusieurs Pièces Historiques du même temps. Tome Troisième. A la Haye chez les FRÈRES VAILLANT. MDCCLXI, pp. 513 et 514: „Le jeudi, ayant passé sur le pont Marchand, je me suis arrêté chez un Lunetier qui montrait à plusieurs personnes des Lunettes d'une nouvelle invention et usage; ces lunettes sont composées d'un tuyau long d'environ un pied, à chaque bout il y a un verre, mais différent l'un de l'autre, elles servent pour voir distinctement les objets éloignés, qu'on ne voit que très confusement, on approche cette lunette d'un œil et on ferme l'autre, & regardant l'objet qu'on veut connaître, il paraît s'approcher & on le voit distinctement, en sorte qu'on reconnaît une personne de demie-lieue. On m'a dit qu'on en devait l'invention à un Lunetier de Middelbourg en Zélande & que l'année dernière il en avait fait présent de deux au Prince MAURICE, avec lesquelles on voyait clairement les objets éloignés de trois ou quatre lieues: ce Prince les envoya au Conseil des Provinces Unies, qui en récompense donna à l'inventeur trois cent écus, à condition, qu'il n'apprendrait à personne la manière d'en faire des semblables." La parfaite exactitude de ces détails que nous pouvons contrôler par d'autres données, permet de constater comme des faits historiques ce que cette communication contient de plus, à savoir: d'abord, que ce fut le Prince MAURICE qui communiqua la lunette aux Etats, ainsi que nous l'avons déjà reconnu comme probable. Ensuite, que déjà l'inventeur et ses imitateurs construisirent des longues-vues propres à voir à différentes distances, c'est à dire ayant des grossissements différents.

[2]) D. BERTI. *La Venuta di Galileo Galilei a Padova e la Invenzione del Telescopio. Atti del Regio Instituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.* Série 3e, Tome XVI, 1870—1871, p. 1789.

[3]) BERTI, l. c. p. 1789, note 1.

[4]) Hieronymi Sirturi Mediolanensis Telescopium etc. Francofurti MDCXVIII, pag. 24.

l'argent avec l'instrument dont tous ils prétendaient être l'inventeur.[1]).

Parmi eux on regrette de rencontrer GALILÉE. Au mois d'août 1609 il montra l'instrument, qu'il avait construit avec des verres achetés à Venise, aux Sénateurs de la République. Sur le campanile de St. Marc se répétait, le 23 août 1609, la scène qui s'était passée sur la tour du Binnenhof à la Haye le 5 octobre 1608. Les graves Sénateurs ignoraient-ils tous que la prétendue nouveauté, la merveille que le lecteur de leur Université de Padoue disait avoir tirée des plus profonds secrets de la science qu'il enseignait, était sortie en réalité, il y avait plus de dix mois, de l'humble boutique d'un lunetier de Middelbourg? N'avaient-ils pas entendu parler de cet instrument qui, depuis près d'un an, avait été estimé un engin précieux dans l'art de la guerre par une autorité aussi compétente que le Prince MAURICE DE NASSAU? Ou faut-il croire qu'ils n'étaient que trop enclins à prêter l'oreille à la faconde de leur cicérone, qui par d'adroits détours et des réticences peu scrupuleuses s'attachait à leur faire accroire que la vieille République de l'Adriatique pouvait très bien s'attribuer la gloire de l'invention, due à la République de la Mer du Nord, la jeune rivale dont l'indépendance et la prospérité venaient d'être affermies par la Trève de 12 ans?

Trois jours plus tard GALILÉE présenta au Doge la lunette accompagnée de la lettre suivante: „Très illustre Prince, GALILEO GA„LILEI, très humble serviteur de votre Sérénité, veillant assidû„ment et de toute son âme pour satisfaire non seulement à la charge „qu'il remplit de la Lecture des Mathématiques dans la Faculté de „Padoue, mais aussi pour apporter par quelque utile et signalée „invention un bénéfice extraordinaire à votre Sérénité, se présente „maintenant à Elle avec un nouvel artifice d'un instrument oculaire, „tiré des spéculations les plus profondes de l'optique, lequel conduit „les objets visibles à telle proximité de l'œil et les représente tellement „grands et distincts, qu'un objet éloigné par exemple de neuf milles se „montre comme étant seulement éloigné d'un mille, chose qui pour „toute affaire ou entreprise maritime ou terrestre peut être d'une utilité „inestimable, en ce que sur mer et à une distance beaucoup plus grande „que de coutume on peut remarquer les bâtiments et voiles de l'en„nemi, de manière que deux heures et plus de temps encore plus tôt

---

[1]) „Nemo erat qui authorem se non faceret". SIRTURUS l. c.

„nous pouvons l'apercevoir, avant que lui il ne nous aperçoive et, en „distinguant le nombre et la qualité des vaisseaux juger de ses forces, „pour lui donner la chasse, le combattre ou le fuir, et de même nous „pouvons sur terre découvrir de quelque éminence quoique éloignée „les logements et les défenses de l'ennemi ou bien encore dans la cam-„pagne ouverte voir et distinguer, à notre très grand avantage, tous ses „mouvements et préparatifs, outre mainte autre utilité clairement con-„nue de toute personne judicieuse. Et partant, l'ayant reconnu digne „d'être reçu de votre Sérénité et estimé de la plus haute utilité, j'ai „déterminé de le lui présenter et soumettre à Son jugement ce qu'Elle „ordonnera sur cette invention et à prévoir, selon qu'il paraîtra oppor-„tun à Sa prudence, s'il sera fabriqué oui ou non. Et tout ceci le dit „Galilée présente avec toute affection à Votre Sérénité comme un des „fruits de la science que celui-ci déjà depuis dix-sept ans professe à la „Faculté de Padoue avec l'espérance d'être sur le chemin de Lui fournir „des choses plus grandes, s'il plait au Seigneur Dieu et à Votre Séré-„nité, que selon son désir il passe le reste de sa vie au service de Votre „Sérénité devant laquelle il s'incline humblement et pour laquelle il „implore de la Majesté Divine le comble de toutes les félicités."

Le lendemain le Sénat accordait à Galilée la récompense, dont celui-ci avait lui-même dans sa présentation habilement insinué la nature la plus appropriée. La charge temporaire que Galilée occupait à Padoue, et dont le terme expirerait dans un an fut, le jour même, renouvelée pour la vie, avec une augmentation du traitement de 520 à 1000 florins, de 6,4 lires la pièce.

La nouvelle de cet évènement se répandit bientôt. Deux jours plus tard Lorenzo Pignoria écrivit de Padoue à Gualdo à Rome [1]). „Il „n'y a rien de nouveau ici, si ce n'est le renouvellement des charges des „lecteurs, parmi lesquels Galilée, qui a attrapé mille florins pour la „vie, à ce qu'on dit en bénéficiant d'une lunette pareille à celle qui fut „envoyée de la Hollande au cardinal Borghese. On en a vu qui vérita-„blement font un bon effet et nous nous en sommes déjà ordinairement „rendus maîtres".

Un agent toscan, Giovanni Bartoli, écrivit à Belisario Vinto, secrétaire du Grand-Duc: „Il est arrivé ici (le 22 août) une personne, „qui veut donner au Sénat le secret d'une lunette, ou tube ou autre

[1]) Berti, l. c. p. 1792, note 1.

„instrument, par lequel on voit de loin jusqu'à 25 ou 30 milles, si „clairement qu'il paraît présent, et plusieurs l'ont vu et essayé du „campanile de St. Marc, mais on dit qu'en France et ailleurs le secret „est connu de tout le monde et qu'on l'achète pour quelques sous et „plusieurs disent l'avoir eu et vu." Bientôt après BARTOLI écrivit au gouvernement toscan: „Plus que jamais GALILEO GALILÉE, mathéma-„ticien de Padoue, a fait parler de lui cette semaine avec l'invention „de la lunette ou longue-vue. On raconte que l'étranger inconnu, qui „venait ici avec le secret, ayant appris, je ne sais de qui (on dit de FRA „PAOLO, le théologien servite), qu'il n'aurait aucun succès en deman-„dant 1000 sequins, partit sans faire d'autre effort, de sorte que FRA „PAOLO, étant lié d'amitié avec GALILÉE et lui ayant rendu compte du „secret qu'il avait vu, on dit que ce GALILÉE avec sa connaissance et „avec le secours d'un autre instrument pareil mais non pas de si bonne „qualité, venu de France, a réinventé et trouvé le secret et l'a mis en „œuvre avec l'appui et la faveur de quelques Sénateurs et s'est procuré „de ces Seigneurs une augmentation de son traitement jusqu'à 1000 „florins par an, sous l'obligation, à ce qu'il paraît, d'occuper ce lectorat „durant toute sa vie."

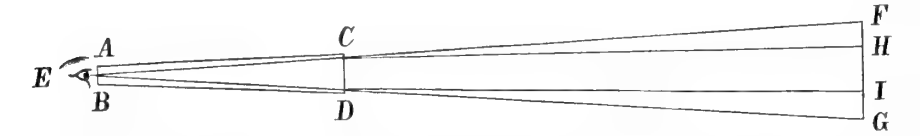
Lorsque GALILÉE, payant d'audace devant ces rumeurs peu favorables à sa réputation, s'attribua bientôt publiquement l'honneur de l'invention en annonçant dans le titre de son *Sidereus Nuncius* que les grands et très admirables spectacles, qu'il va exposer, avaient été observés au moyen de la lunette par lui récemment inventée (*Perspicilli nuper a se inventi beneficio*), BARTOLI revint à la charge auprès de BELISARIO VINTA, en lui mandant qu'à Venise on soutenait que GALILÉE s'était moqué du Sénat en donnant pour nouveau et de son invention un instrument déjà connu à une foule de gens (molto vulgare).

Il est vrai que GALILÉE a reconnu dans son écrit que, il y avait environ dix mois [1]) „le bruit parvint à ses oreilles d'un certain Belge

[1]) Dans le manuscrit, GALILÉE avait écrit *huit* mois (menses fere *octo*) chiffre qui dans l'imprimé se trouve changé en *decem*. La différence s'explique en partie par le fait que le manuscrit avait été livré à l'imprimeur le 30 janvier 1610 et que la permission d'imprimer n'ayant été signée que le 1er mars, le *Nuncius* ne pût paraître à Venise que le 12 mars. Ce serait donc environ au commencement de juin que GALILÉE reconnaît avoir eu la nouvelle. Cette date concorde avec celle qui résulte de la lettre de GALILÉE à LANDUCCI, du 29 août 1609, dans laquelle il écrit qu'il y avait 2 mois, le bruit se répandit qu'en Flandre un instrument pour voir de loin avait été présenté au Prince MAURICE.

„qui aurait construit un Perspicillum au moyen duquel les objets visi-„bles, quoique situés à grande distance de l'œil de celui qui y regar-„dait, étaient vus comme proches et que de cet effet certainement „admirable quelques expériences furent relatées, auxquelles quelques „uns ajoutèrent foi, mais que d'autres nièrent. La même chose lui avait „été confirmée dans une lettre d'un noble français JACQUES BADOUER à „PARIS [1]), ce qui fut cause qu'il se donna entièrement à rechercher les „raisons et à imaginer les moyens par lesquels il pourrait arriver à l'in-„vention d'un instrument pareil, ce que bientôt après, se basant sur la „doctrine des réfractions, il parvint à effectuer."

Mais, quelles étaient les notions que GALILÉE avait des lois de la réfraction et de la manière dont, par de simples lentilles de verre, se forment les images, c'est ce qui ressort pleinement de l'esquisse que GALILÉE donna dans son „*Nuncius*" d'une théorie tendant à démontrer que le champ de la lunette augmenterait à peu près dans le même rapport que l'ouverture de



l'objectif. D'après lui, les rayons visuels *ECF* et *BDC* qui, sans la présence des verres *AB*, *CD*, iraient de l'œil trouver l'objet visé, sont refractés suivant *ECH* et *EDI* de sorte qu'ils n'embrassent que l'espace *HI*. GALILÉE ainsi, croit encore, d'après l'ancienne manière de voir, que la vision se fait par des rayons sortis de l'œil; d'après lui les rayons qui passent par divers points de l'objectif aboutissent à divers points de l'objet éloigné, dont la distance mutuelle dépendrait ainsi de celle des points de l'objectif; — enfin dans le dessin de GALILÉE et dans son explication l'oculaire ne joue aucun rôle, les rayons le traversent sans réfraction, de sorte qu'on pourrait le remplacer par un verre plan ou bien le supprimer tout à fait. Assurément ce ne sont pas là des principes, „tirés des spéculations les plus profondes de l'optique" qui, comme GALILÉE l'affirmait devant les Sénateurs de Venise, l'ont

[1]) Il semble que cette lettre a disparu, elle n'a jamais été publiée. Nous avons peine à croire que BADOUER écrivant de Paris, où depuis plusieurs semaines les lunettes se vendaient publiquement, n'eût pas communiqué que cet instrument, à effet si merveilleux, se composait d'un simple tube portant un verre de lunette à chaque bout.

pu conduire à la construction d'une lunette. D'ailleurs, Galilée lui-même a substitué en 1623 dans le *Saggiatore*, à ces profondes spéculations un raisonnement, qu'il nomme lui-même un „discorso assai facile": Voici ce qu'il dit: „Mon raisonnement fut donc tel: Cet artifice consiste en un seul verre ou en plus d'un. D'un seul il ne peut „être, parce que sa figure doit être soit convexe, c'est à dire plus épaisse „dans le milieu que vers les bords, soit concave, c'est à dire plus mince „vers le milieu, soit comprise entre deux plans parallèles. Mais cette „dernière figure ne change rien aux objets quant à l'agrandissement ou „la diminution, la concave les diminue, la convexe les agrandit, il est „vrai, mais les montre assez indistincts et troublés, donc un seul verre „ne suffit pas pour produire l'effet. Passant ensuite à deux et sachant „qu'un verre à deux faces parallèles ne change rien, comme il a été dit, „je conclus que l'effet ne pouvait encore provenir de la combinaison „d'un tel verre avec l'un des deux autres. D'où je me restreignis à vouloir expérimenter quel serait l'effet de la composition des deux autres, „c'est à dire d'un convexe et d'un concave et reconnus que celle-là me „donnait ce que je cherchais; et tel fut le progrès de mon invention, „dans laquelle l'opinion conçue de la vérité de la conclusion ne me fut „d'aucun secours."

Cette dernière remarque s'applique à un curieux raisonnement par lequel Galilée a voulu démontrer, que le mérite d'un second inventeur peut être plus grand que celui du premier puisque, sauf la certitude de pouvoir réussir, le mérite de trouver la solution d'un problème examiné et énoncé exige un génie plus grand que d'en trouver un non examiné et non énoncé. Car, dans ce cas-ci le hasard *peut avoir* [1]) eu une très grande part, tandis que dans le premier la solution est entièrement l'œuvre du raisonnement.

Si, dans le discorso facile de Galilée, nous laissons de côté ce qui n'est qu'un ornement dialectique en usage dans les disputes académiques de cette époque, il revient à dire qu'une lentille convexe agrandit mais rend trouble, tandis qu'une lentille concave diminue. Mais ce raisonnement, que Galilée veut faire passer comme sien, n'était pas nouveau. Il avait été énoncé à peu près dans les mêmes termes par Giambatista Porta dans sa *Magia naturalis*, il y avait plusieurs années. Porta ajoute, que le verre concave non seulement diminue mais aussi

[1]) Nous soulignons.

éclaircit [1]). En 1623, GALILÉE non seulement pouvait mais devait connaître ce passage de PORTA. En effet, dans sa *Dissertatio cum Nuncio Sidereo*, adressée en 1610 à GALILÉE, KEPLER, en citant le passage de PORTA, en avait même conclu que PORTA fut le premier inventeur de la lunette. KEPLER, sans doute médiocrement édifié des élucubrations dioptriques de GALILÉE, le renvoie au chapitre V de son *Astronomiae pars optica*, paru il y avait six ans, où KEPLER expose clairement comment les verres concaves peuvent servir aux myopes, les convexes aux presbytes, en rapprochant par la réfraction le point d'où semblent provenir les rayons pour les premiers, en l'éloignant pour les seconds. Les deux figures de KEPLER se trouvent sur une même planche, l'une à la suite de l'autre, sans cependant avoir aucune connexion entre elles. KEPLER énonce la conjecture que l'inspection de sa figure peut très bien avoir donné à quelque Belge l'idée de l'invention de la lunette.

GALILÉE, dans le *Saggiatore*, ne cite ni KEPLER, ni PORTA, mais que, dans l'explication qu'il s'efforce de donner de la manière dont il serait parvenu à construire sa lunette, il a profité du raisonnement de ce dernier, semble d'autant plus vraisemblable que sa logique ne l'a pas conduit à supposer possible la combinaison de deux convexes, qui agrandissent et troublent tous les deux, et laquelle pourtant a fourni plus tard la lunette astronomique.

Ne pouvant attribuer à GALILÉE une part quelconque dans l'invention de la lunette, on a tâché de soutenir qu'au moins il l'a perfectionnée. Mais depuis l'invention jusqu'à l'introduction de la lunette astronomique, la lunette n'a éprouvé aucun perfectionnement. Si, avant cette dernière époque, la lunette hollandaise s'est améliorée, ce dont il n'existe aucune preuve, cela doit être dû au progrès de l'art verrier. Or, GALILÉE ne fabriquait pas lui même ses verres, comme le firent plus tard HUYGENS et CAMPANI; il les achetait dans les boutiques des verriers. On réglait le choix des verres d'après le grossissement désiré. GALILÉE, selon son

---

[1]) „Concavo longe parva vides, sed perspicua, convexo propinqua majora, sed turbida; si utrumque recte componere noveris & longinqua, & proxima majora et clara videbis. Non parum multis amicis auxilii praestitimus, qui et longinqua obsoleta, proxima turbida conspiciebunt, ut omnia perfectissime contuerentur."

Après l'invention de la lunette par LIPPERHEY, PORTA en a complètement méconnu l'importance en disant que c'était une vétille (minchioneria, BERTI l. c. p. 1791. M. FAVARO, Opere di G. GALILÉI, T. X, p. 252, écrit coglionaria, ce qui signifie à peu près la même chose).

propre témoignage, a construit des lunettes d'un pouvoir grossissant de plus en plus élevé, de 3, 7,5, 20 et même de 30 diamètres. Mais il est certain que cette dernière construction n'a guère pu constituer un perfectionnement. La bonté d'un instrument ne se mesure pas par le grossissement, mais par le pouvoir distinctif. Chaque combinaison de verres offre une certaine limite, à laquelle, en augmentant le grossissement, les images, par un défaut de netteté et de clarté dans la définition des détails, perdent plus qu'ils ne gagnent par l'amplification des dimensions. Or, pour des verres simples, qui ne peuvent être ni achromatiques ni aplanétiques, cette limite est longuement dépassée avec un grossissement de 30 fois. Aucun opticien de notre temps ne songerait à construire, même avec les objectifs et oculaires composés les plus parfaits, une lunette hollandaise grossissant 30 fois. D'ailleurs, les dessins que Galilée dans son *Nuncius* donne de la surface de la lune ne prouvent nullement l'excellence de ses lunettes.

Voici d'ailleurs quelques détails plus précis sur la valeur des lunettes sorties des mains de Galilée. Dans la *Narratio de observatis a se quatuor Jovis Satellitibus erronibus*, Kepler raconte qu'au mois d'août 1610 l'Archévèque de Cologne lui confia un instrument que celui-ci disait lui avoir été envoyé par Galilée, mais que lui-même, quant à la commodité de la vision, il jugea inférieur à quelques autres qu'il possédait, se plaignant que l'instrument représentait les étoiles comme quadrangulaires. Kepler rapporte que le champ embrassait à peu près la moitié du diamètre de la Lune (16 minutes). Il dit expressément que Jupiter, de même que Mars, Mercure et Sirius, lui apparurent „quadranguli" avec des diamètres bleus, rouges et jaunes, ce qu'il attribue à l'imbécillité de la vue, qui ferme les yeux à tant de lumière qu'accumule l'instrument; il remarque encore que si l'on regarde par l'instrument pendant le jour, la trop forte lumière fait naître les couleurs de l'arc-en-ciel. On peut déduire le grossissement de cet instrument de la planche qui se trouve en regard de la page 28 de l'ouvrage de Sirturus, où cet auteur représente les rayons de courbure des lentilles plan-convexe et plan-concave de cet instrument, savoir 65 mm. et 7,5 mm., qui donnent un grossissement de près de 9 fois. Déjà avec ce degré d'amplification les lunettes de Galilée présentèrent une distortion et une coloration sensibles.

Nous empruntons une autre donnée à la Correspondance de Christiaan Huygens (Tome II, Lettre N°. 673). Remerciant Huygens de

l'envoi de son „*Systema Saturnium*", GRÉGOIRE DE ST. VINCENT écrit le 4 octobre 1659, que le livre de HUYGENS lui avait renouvelé les anciennes apparitions des phases de Saturne, lesquelles pendant des centaines de nuits entières il avait vues, il y avait plus de 50 années, lorsque de Belgique à Venise et de là à Rome un télescope avait été apporté par SCHOLIER à son ancien Professeur de mathématiques d'Anvers, le Père ODO MALCOTIUS. Il ajoute: „plus tard survint GALILÉE dont nous „comparâmes l'instrument, assez grossier d'aspect, aux nôtres qui ne „lui étaient nullement inférieurs".

Ceci doit s'être passé en 1611, lorsque GALILÉE montra son instrument aux jésuites du Collège Romain. Il nous semble qu'avec ces données la supériorité supposée des instruments de GALILÉE n'est nullement soutenable.

IV. PREMIÈRES OBSERVATIONS DE MARIUS.

De son côté, MARIUS dans son *Mundus Jovialis* raconte la manière dont il est entré en possession de la lunette hollandaise. Voici l'abrégé de sa relation.

„En 1608, à la foire automnale de Francfort, le général JOHANNES PHILIPPUS FUCHS, conseiller intime des margraves de Brandebourg, amateur et protecteur des Sciences mathématiques qu'il cultivait lui-même, apprit qu'il s'y trouvait un hollandais, qui avait inventé un instrument par lequel les objets éloignés pouvaient être vus comme s'ils fussent très voisins. Ayant fait venir cet homme et exprimé ses doutes sur la vérité de cette invention, ce hollandais lui montra l'instrument, dont un des verres était fissuré. Après s'être assuré de l'effet, le général demanda le prix, qui fut excessif. Comme celui qui se disait l'inventeur ne voulut pas céder ce premier instrument, le marché n'aboutit pas. De retour à Ansbach, le général me raconta tout. En causant souvent avec moi sur cette affaire, le général conclut enfin qu'un tel instrument devait consister en deux verres, l'un concave, l'autre convexe et il en dessinait à la craie la figure sur la table. Nous prîmes ensuite deux verres de lunette communs, un concave et un convexe, et reconnûmes la vérité de la chose. Mais comme la convexité de l'un des verres était trop forte, nous envoyâmes à Nuremberg les véritables figures en plâtre pour les faire fabriquer en verre. Nous dûmes attendre ainsi quelques mois. Mais, en attendant, de telles lunettes parurent en public en

Hollande. On en envoya une assez bonne qui nous amusa beaucoup, ce qui arriva dans l'été de 1609. Depuis lors je me mis à regarder le ciel et les étoiles, lorsque la nuit je fus auprès du général. De temps en temps j'eus la permission d'emporter l'instrument chez moi, où selon ma coutume j'observai les astres de mon observatoire. Ce fut alors que je regardai pour la première fois Jupiter, qui se trouvait à cette époque en opposition avec le soleil, et que je remarquai de petites étoiles tantôt devant, tantôt en arrière de Jupiter en ligne droite avec cette planète. Je crus d'abord qu'elles étaient du nombre des étoiles qui autrement, sans instrument, ne se laissent pas apercevoir, telles que celles que je voyais dans la voie lactée, les Pléiades, les Hyades, Orion et autres lieux. Mais comme Jupiter était rétrograde et que néanmoins l'accompagnement de ces petites étoiles continuait pendant décembre, je m'étonnai d'abord beaucoup, mais peu à peu conçus l'opinion que ces étoiles se meuvent autour de Jupiter, de même que les cinq planètes solaires, Mercure, Vénus, Mars, Jupiter et Saturne sont entraînées autour du soleil, de sorte que je commençai à prendre note de mes observations, dont la première fut du 29 décembre, lorsque trois de ces étoiles se montraient en ligne droite au couchant de Jupiter. A cette époque je croyais, ce que je confesse ingenûment, qu'il n'y eût que trois de ces étoiles qui accompagnaient Jupiter, puisque j'avais vu quelques fois trois étoiles groupées dans cet ordre près de Jupiter.

Mais, en attendant, il nous parvint de Venise deux verres d'un poli excellent, un convexe et un concave, envoyés par le Seigneur Johannes Lenccius, qui était revenu à Venise après la conclusion de la paix et auquel cet instrument était déjà parfaitement connu. Ces verres se trouvaient adaptés à un tube de bois; ils furent presentés au général Fuchs, afin que j'examinasse ce qu'ils pourraient montrer dans les étoiles fixes et dans celles qui se trouvent près de Jupiter. Donc, depuis ce temps jusqu'au 12 janvier, je donnai avec plus d'assiduité mon attention à ces étoiles Joviales. Je crus apercevoir qu'il y avait quatre de ces corps, qui regardaient Jupiter dans leur révolution autour de cette planète. Enfin, vers la fin de février et le commencement de mars, je fus complètement confirmé au sujet du nombre exact de ces astres. Depuis le 13 janvier jusqu'au 8 février je fus à Hall, en Souabe, ayant laissé chez moi l'instrument de crainte qu'il ne fût endommagé en voyage. Mais de retour je m'arrangeai pour reprendre mes observations habituelles et, pour que je pusse avec plus d'exactitude et plus de diligence observer

les étoiles Joviales, le très noble général, célèbre par sa très-grande affection envers ces études mathématiques, me céda entièrement l'usage de cet instrument. Donc, depuis ce temps jusqu'à présent je continuai mes observations avec cet instrument et avec d'autres construits plus tard. Telle est l'histoire tout à fait véritable. En effet, il ne me serait pas permis de mentir impunément dans un écrit public à l'égard d'un homme aussi haut placé, qui non seulement par sa très ancienne noblesse, mais aussi et surtout par sa haute et forte direction, par ses actes héroïques et sa très grande habileté dans la guerre est très célèbre en France, Hongrie, la Belgique et l'Allemagne. Aussi tout ce que, en cette matière, j'ai observé, élaboré et maintenant donné au public, je l'attribue en entier à ce très excellent et très noble Seigneur, mon Patron et Promoteur, que j'ai à vénérer de tout mon cœur. Et si je rappelle tout ceci, ce n'est pas avec l'intention d'amoindrir l'estime de GALILÉE ou de lui ravir l'invention de ces satellites de Jupiter auprès de ses Italiens, nullement, mais plutôt pour que l'on sache que ces astres ne m'ont été montrés d'aucune manière par qui que se soit, mais qu'ils ont été découverts et observés par moi en Allemagne de mon propre fait, à peu près en même temps ou un peu plus tôt que GALILÉE les vit en Italie. C'est donc de plein droit que l'on attribue à GALILÉE la découverte de ces étoiles parmi les Italiens et que l'honneur lui en revient. Or, que parmi mes compatriotes allemands quelqu'un les aurait découverts et vus avant moi, c'est ce que je n'ai pu savoir, mais je ne le croirais pas facilement; j'ai plutôt l'expérience du contraire, puisqu'il y a eu des personnes qui n'ont pas rougi d'accuser impudemment GALILÉE et moi d'erreur. Mais je ne doute pas qu'eux mêmes ils ne s'en repentent et ont honte de leur propre erreur et de leur jugement prématuré sur le travail d'autrui. Si donc ce petit livre-ci parvient à GALILÉE à Rome, je demande qu'il le reçoive de moi dans le même esprit que celui dans lequel il a été écrit. Bien loin, en effet, de vouloir amoindrir quoi que soit de son autorité et de ses découvertes, je lui rends grandement grâce de la publication de son *Sidereus Nuncius* parce qu'il m'a confirmé (dans mon jugement). En particulier, ses observations m'ont été utiles, parce qu'elles ont été faites dans le temps même où je me trouvais à Hall, lorsque j'avais interrompu les miennes.

Quoiqu'elles ne me paraissent pas en tous points exactes, elles m'ont été cependant de grand secours quant à l'orientalité ou à l'occidentalité et à la position relative de ces astres entre eux. La manière de GALILÉE

pour mesurer la distance des satellites à Jupiter ne m'a pas réussi, mais j'ai employé ma méthode à moi, dont j'avais déjà fait usage, avant que j'eusse connaissance du *Sidereus Nuncius* et que j'expliquerai ailleurs, dans la publication de mes principales observations."

Peut-on, de bonne foi, douter de la sincérité de cette relation de SIMON MARIUS? Non seulement tout ce qu'il dit sur la manière dont il est venu en possession de la lunette porte le cachet d'une très-grande vraisemblance, mais il nomme lui-même le témoin haut placé, chez lequel on peut s'informer sur tout ce qu'il dit. N'est-il pas tout naturel, d'ailleurs, qu'un astronome qui avait travaillé sous TYCHO BRAHÉ, ayant entre les mains un instrument décuplant à peu près l'acuité de la vision, dirige l'instrument vers le ciel, qu'il examine la lune et, parmi les étoiles, celle qui justement alors commençait à se montrer l'objet le plus brillant du ciel nocturne, savoir Jupiter approchant de son opposition. Et une fois cette planète amenée dans le champ de la lunette, est ce que l'apparence des trois étoiles régulièrement rangées en ligne droite avec Jupiter a pu lui échapper?

Et en quoi celui, qui reconnaît le mérite d'un auteur qui le premier a publié une découverte, peut-il être signalé comme plagiaire, lorsqu'il dit avoir eu occasion de la faire en même temps ou même un peu plus tôt? Le mérite d'une découverte dépend elle uniquement d'une date, qui presque toujours et particulièrement dans ce cas-ci, ne tient qu'au hasard? Le mérite de GALILÉE doit-il se mesurer à de tels mesquins détails? Si MARIUS y eût attaché une importance capable de l'entraîner en dehors de la voie de la vérité, pourquoi reconnaît-il que GALILÉE l'a devancé dans la découverte du 4me satellite? Croit-on que dans l'entourage du Prince MAURICE, en septembre 1608, parmi l'élite d'officiers militaires et d'ingénieurs, où brillait SIMON STEVIN, personne ne se soit avisé à regarder la lune avec l'instrument de LIPPERHEY et n'y ait remarqué au moins autant de détails que ne font connaître les grossiers dessins du *Nuncius* publiés en mars 1610? Et si, après la publication de ce livre, un d'eux avait fait imprimer qu'il avait vu la même chose, 18 mois plus tôt, eût-il dû être signalé comme un usurpateur et plagiaire? Ce qui rendit à la découverte de GALILÉE sa vraie valeur scientifique fut en premier lieu le soin qu'il prit d'observer les constellations des Satellites à des dates et heures exactement déterminées et de poursuivre cette étude assez longtemps pour obtenir une description suffi-

samment complète du nouveau phénomène. Mais c'est là justement en quoi MARIUS reconnaît franchement tout le mérite de GALILÉE, en déclarant avoir profité des données fournies par GALILÉE et ne se permettant d'autres réserves que celles qui regardent la parfaite exactitude de ces premières mesures de GALILÉE et la valeur de la méthode que celui-ci recommandait pour mesurer leurs distances. Or, cette méthode est en effet complètement défectueuse et GALILÉE lui-même ne l'a plus employée dans la suite [1]).

Sur quoi donc se base la cruelle accusation portée contre un modeste travailleur qui, sans se hâter de recueillir en gloire ou en avantages matériels le fruit de son travail, se met à observer et étudier sérieusement le nouveau phénomène dans la direction qui lui était toute particulière, savoir, la science de prédire les constellations des astres errants? Pendant quatre ans consécutifs MARIUS y travailla. Il ne publia son travail que lorsqu'il crut avoir recueilli assez de données pour servir de base à une théorie dont, de son temps, personne ne pouvait prévoir à quel point elle est compliquée, ne fût-ce que par l'influence du temps que la lumière emploie pour arriver de Jupiter jusqu'à nous.

Le verdict prononcé par GALILÉE sur le travail de MARIUS se maintenant jusqu'à nos jours avec cette persistance, que l'on rencontre si souvent dans les erreurs de l'histoire des Sciences, et surtout dans celles qui regardent GALILÉE, la Société hollandaise des Sciences n'avait-elle pas raison de demander en quoi donc enfin consistent les preuves de ce que M. FAVARO écrit dans sa *Cronologia Galileana*:

„1614. SIMON MAYER publie à Nuremberg son „Mundus Jovialis", „avec lequel il tente d'usurper de GALILÉE la découverte des planètes „médicéennes."

---

[1]) C'est ce qui résulte du *Discorso intorno alle cose che stanno in su l'acqua o che in quella si muovono* (FAVARO, Opere di Galileo, vol. IV pp. 63, 64) publié en 1612. GALILÉE rapporte qu'en avril 1611 il réussit à trouver les temps de révolution des Satellites, mais que n'ayant alors trouvé aucun instrument pour mesurer leurs distances mutuelles, il nota les intervalles par le simple rapport au diamètre du corps de Jupiter. Il est possible que GALILÉE, dans ses premières mesures, ayant évalué la valeur angulaire du champ pour certaine valeur de l'ouverture de l'objectif, s'en soit servi comme mesure fondamentale pour y comparer à l'œil les distances des satellites, mais la supposition que le champ varie sensiblement avec cette ouverture est fausse pour les longues lunettes dont se servait GALILÉE. Voir, sur le champ de la lunette hollandaise et la méthode de GALILÉE, la note II à la fin de ce Mémoire.

V. L'ACCUSATION DE GALILÉE CONTRE MARIUS.

GALILÉE ne manqua pas de relever dans son *Nuncius* la portée que les faits qu'il venait de découvrir devaient avoir pour l'appréciation du système de COPERNIC, vivement combattu en Italie [1]). C'est ainsi qu'il remarquait avec raison que l'argument contre la mobilité de la Terre, tiré de l'impossibilité prétendue que dans ce mouvement elle emporterait la Lune avec elle, était mis à néant par le système des Satellites de Jupiter, puisque personne ne mettait en doute le mouvement de Jupiter autour d'un autre corps, soit la Terre (système de PTOLÉMÉE), soit le Soleil (système de COPERNIC).

Après la publication du *Nuncius*, GALILÉE continua ses recherches sur le système des Sidera Medicea, qui lui avaient valu, le 10 juillet 1610, la charge de premier mathématicien de l'université de Pise et de premier mathématicien et philosophe du Grand-duc de Toscane, pour laquelle il quitta le lectorat de Padoue, un an après sa nomination pour la vie. Dans l'ouvrage cité dans la note de la page 136, il put communiquer les premières évaluations des temps de révolution des Satellites, qu'il avait obtenues en avril 1611 et d'où il déduisit les mouvements horaires dans leurs orbites, savoir:

pour le Satellite	I	8° 29′,
	II	4° 13′,
	III	2° 6′,
	IV	0° 54′.

Dans le *Nuncius* il avait noté quelques fois de faibles déviations dans l'alignement des Satellites, mais rarement, et évidemment sans y attacher beaucoup d'importance. Il est certain que ses observations ne permirent pas d'y observer quelque règle fixe. En effet, ce qu'il en communique est souvent incompatible avec ce que l'on déduit des deux causes qui produisent cet effet, savoir, l'inclinaison de l'orbite de Jupiter sur l'écliptique et les inclinaisons des orbites des satellites sur celui de Jupiter.

C'est ainsi que d'après le *Nuncius*, le 22 janvier, à 2 heures de la

---

[1]) Dans les Pays-Bas SIMON STEVIN s'était depuis longtemps prononcé ouvertement en faveur de ce système. La Hollande s'était affranchie du joug du cléricalisme catholique, et l'intolérance protestante de VOETIUS et ses pareils, d'ailleurs impuissante contre DESCARTES, n'avait pas encore levé la tête.

nuit, le satellite II [1]) déclinait un peu vers le sud. Quatre heures plus tard „omnes in eadem recta exquisite dispositae videbantur." Or, en 4 heures ce Satellite décrit dans son orbite un arc de 17 degrés, évidemment trop faible pour produire une variation en latitude appréciable avec l'instrument de GALILÉE.

De même, le 11 février, à 3 heures de la nuit, le Satellite I apparut tout près de Jupiter, s'éloignant de la droite passant par les autres étoiles un peu vers le nord; cependant à 5^{u} 30^{m} „erant omnes in eadem recta linea ad unguem." Le chemin parcouru par ce Satellite dans la partie supérieure ou inférieure de son orbite en $2\,{}^{1}/_{2}$ heures, savoir 21°,17, ne peut expliquer la variation d'apparence enrégistrée dans le *Nuncius*.

GALILÉE n'est plus revenu sur cette particularité dans le mouvement apparent des Satellites avant sa diatribe contre MARIUS, c'est à dire en 1623. A en juger par les observations retrouvées par ALBERI, il ne paraît pas y avoir attaché quelque importance: il n'en est plus fait aucune mention. Il est même très probable qu'il a cru devoir attribuer ces déviations dans l'alignement rectiligne des Satellites à l'effet de l'atmosphère qu'il suppose autour de Jupiter pour rendre compte de la clarté très variable des astres médicéens [2]).

Le livre de MARIUS parut en février ou mars 1614 sous le titre: „*Mundus Jovialis Anno M.DC.IX. Detectus ope Perspicilli Belgici, Hoc est, Quatuor Jovialium Planetarum, cum Theoria, tum Tabulae, propriis observationibus maxime fundatae, ex quibus situs illorum ad Jovem, ad quodvis tempus datum promptissimè & facillimè supputari*

[1]) Nous empruntons cette indication du Satellite en question à la publication d'ALBERI: *Galilaei et Renierii in Jovis Satellites Lucubrationes quae per ducentos fere annos desiderabantur, ab Eugenio Alberio in lucem editae. Florentiae, Typis Societatis Editricis Florentinae MDCCCXLVI.* Cet ouvrage, qui a été reproduit en entier dans le Tome V des *Opere di Galileo Galilei* publiées par le même auteur, contient les observations sur les Satellites de Jupiter, faites par GALILÉE depuis 1610 jusqu'en 1619, et confiées par lui à RENIERI dans le but d'en tirer des Tables. Pendant plus de deux siècles on avait cru perdu ce travail de GALILÉE. Il a été retrouvé par ALBERI dans la Bibliotheca Palatina dei Pittii.

[2]) Il est curieux de remarquer qu'ALBERI, qui dans la publication, citée note 1, reproduit tout ce qui se trouve dans le *Nuncius* au sujet des Satellites de Jupiter, a supprimé (pag. 62) les lignes de la fin, qui traitent de l'atmosphère de Jupiter, les 14 dernières lignes de la publication de M. FAVARO (Edizione Nazionale, Vol. III, pp. 95 et 96).

potest. Inventore et Authore Simone Mario Guntzenhusano, Marchionum Brandenburgensium in Franconiâ Mathematico, puriorisque Medicinae Studioso. Cum gratia & privil. Sac. Caes. Majest. Sumptibus & Typis Johannis Lauri Civis & Bibliopolae Noribergensis, Anno M.DC.XIV [1]).

Déjà le titre a dû déplaire à GALILÉE. Le nom de l'auteur lui rappelait l'ancienne dispute à l'Université de Padoue avec BALDASSARE CAPRA, disciple de MARIUS, d'abord au sujet de la nouvelle étoile dans le pied du Serpentaire, découverte par ces deux derniers, puis à l'occasion d'un écrit de CAPRA sur le compas géométrique et militaire, où l'auteur avait puisé trop librement dans la publication de GALILÉE sur le même sujet. L'écrit de CAPRA avait été publié en 1607, GALILÉE avait adressé à ce sujet aux Curateurs de l'Université une plainte contre CAPRA, en suite de laquelle le livre de CAPRA avait été supprimé avec défense de le vendre.

Mais ce qui devait surtout irriter GALILÉE ce fut l'intention trop évidente de l'opposition des mots *ope perspicilli Belgici* à ceux du titre du *Nuncius: perspicilli nuper a se reperti beneficio* [2]).

Quant au livre même de MARIUS, GALILÉE, occupé depuis quatre ans à recueillir des données nécessaires pour la construction des tables, pouvant servir à prédire les occultations et passages des Satellites, qu'il méditait d'appliquer pour trouver la longitude sur mer, dut se sentir désagréablement devancé par les Tables de MARIUS. De plus, l'astronome allemand avait donné une explication du mouvement en latitude, dont GALILÉE n'avait donné aucune raison plausible, et combattu

---

[1]) Voir, au sujet d'une seconde édition, la Note III, à la fin de ce Mémoire.

[2]) Remarquons que dans le livre de MARIUS il y a plusieurs endroits où l'on rencontre une correspondance marquée entre les termes employés par MARIUS et ceux dont s'était servi GALILÉE dans le *Nuncius*. M. FAVARO, dans son ouvrage *Galileo Galilei e lo Studio di Padova*, vol. I, p. 442, en donne 5 exemples qu'il regarde comme autant de preuves de plagiat. Cette explication nous paraît absolûment insoutenable. A supposer que MARIUS fut un plagiaire, il faut admettre qu'il a dû chercher à cacher son méfait. Rien ne lui eût été plus facile que d'éviter cette concordance dans le choix des mots, laquelle, au temps où le Nuncius avait acquis une telle célébrité qu'il était connu de tout le monde savant, ne pouvait échapper au lecteur. On ne peut guère douter que la concordance a été voulue et recherchée par MARIUS, pour bien faire ressortir que quelques faits, arrivés à GALILÉE, lui étaient arrivés à MARIUS lui-même. Rien, en effet, n'était plus naturel. Nous renvoyons pour les détails à l'endroit cité du livre de M. FAVARO, convaincus que pour un lecteur non prévenu, la conclusion, tirée des passages reproduits, sera tout le contraire de la „legitima consequenza" que M. FAVARO semble attendre de ses lecteurs.

l'hypothèse d'une atmosphère entourant Jupiter et même la Lune.

GALILÉE se plaignit auprès du Prince FRÉDÉRIC CESI et le pria de demander aux membres de l'Académie dei Lyncei „de quelle manière il „fallut répondre à SIMON MARIUS, *usurpateur de système Jovial*, s'il „fallut le faire en écrivant à KEPLER ou au Margrave de Brande- „bourg" [1]. Après ample délibération, les Lyncéens répondirent qu'ils préféraient qu'une lettre fût écrite à KEPLER, comme étant un astronome de la même Allemagne et bien informé, l'autre manière offrant quelque difficulté.

Il paraît que GALILÉE, se ravisant, a estimé que la première manière présentait également quelque difficulté; à moins qu'il ne faille admettre que la réponse de KEPLER n'ait été nullement satisfaisante. Il est certain qu'une réponse de KEPLER n'a jamais été publiée [2]), ce que GALILÉE n'eût pas manqué de faire si KEPLER avait jugé que les torts étaient du côté de MARIUS.

Pendant plus de huit ans GALILÉE a gardé le silence sur le livre de MARIUS.

En 1619, HORATIO GRASSI, père jésuite, publia; sur les trois comètes qui avaient paru l'an précédent, un traité [3]) dans lequel il fut démontré que l'absence d'une parallaxe sensible était incompatible avec l'hypothèse que les comètes seraient un phénomène sous-lunaire. GRASSI donna les raisons, qui le conduisirent à admettre que les comètes appartiennent aux corps errants, se mouvant comme les planètes. Bientôt après parût un discours sur les Comètes [4]) sous le nom de MARIO

[1]) FAVARO, *Galileo Galilei e lo Studio di Padova*, I, p. 446.

[2]) C'était à KEPLER que FUCCARI avait écrit le 16 avril 1610 (HANSCH, JOH. KEPLERI *aliorumque epistolae mutuae* pp. 492 et 493) en parlant de GALILÉE: „Cet homme a la coutume comme le corbeau chez Esope, de se décorer des „plumes d'autres personnes, ramassées çà et là, comme il veut aussi être regardé „comme inventeur de la lunette ingénieuse, tandis qu'un Hollandais, arrivé à „travers la France, l'a apportée le premier ici; elle me fut montrée à moi et „à d'autres personnes, et GALILÉE l'a vue aussi; en l'imitant il en construisit „d'autres et bien facilement il fit une nouvelle invention."

[3]) *De tribus Cometis anni XDCXVIII. Disputatio Astronomica Publica habita in Collegio Romano Societatis Jesu ab uno ex Patribus ejusdem Societatis. Romae. Ex Typographia* JACOBI MASCARDI. MDCXIX. Voir G. GALILEI *Opere Edizione Nazionale*, Tome VI p. 23.

[4]) *Discorso delle Comete di* MARIO GVIDVCCI *fatto da lvi nell'Academia Fiorentina nel svo medesimo conslato. In Firenze nella Stamperia di Petro Cecconnelli, Alle Stelle Medicee.* 1619. *Con licenza de'svperiori.*

GUIDUCCI, mais composé sous les auspices et avec la collaboration de GALILÉE. Dans cet écrit les anciennes hypothèses sur les comètes sont examinées et celle d'ARISTOTE combattue, ce qui donne occasion à GALILÉE de s'étendre sur son thème favori, en tâchant d'infirmer quelques thèses du philosophe de Stagire. Se tournant ensuite contre GRASSI, il tâche de démontrer l'invalidité de l'argument, tiré de l'absence d'une parallaxe, en citant l'exemple de l'arc-en-ciel et des halos. D'après GALILÉE, en effet, les comètes seraient constituées par des vapeurs s'éloignant en ligne droite de la terre et illuminées par le soleil.

GRASSI répliqua, cette fois sous le pseudonyme de LOTHARIO SARSI, un disciple fictif [1]). Il faut reconnaître que, en plusieurs points essentiels, GRASSI se montra de beaucoup supérieur à GALILÉE [2]).

---

[1]) *Libra astronomica ac Philosophica qva Galilaei Galilaei opiniones de Cometis a* MARIO GVIDVCIO *in Florentina Academia expositae in lucem nuper editae, examinantur a Lothario Sarsio Sigensano.* Perusiae, ex Typographia MARCI NACCARINI, M.DC.XIX. Svperiorum Permissv.

[2]) Notons les deux suivants, particulièrement remarquables. GALILÉE avait soutenu que, le frottement de l'air étant insensible, un vase vide tournant autour d'un axe vertical n'entraînait nullement l'air qu'il contenait. Il avait même prétendu que la même chose arrivait avec l'eau contenue dans le vase tournant. GRASSI décrit avec tous les détails des expériences, dans lesquelles non seulement l'eau, mais aussi l'air, est manifestement entraînée, et donne une explication tout à fait exacte de la manière dont le mouvement des parois se communique d'abord à la couche qui est en contact avec le verre, puis de proche en proche aux suivantes.

Dans sa critique d'ARISTOTE, GALILÉE avait maintenu ce paradoxe, que la friction en elle-même n'engendre pas la chaleur. Pour que cela arrive il faut, d'après lui, que de l'un des deux corps frottants se détachent par la friction des particules. Ainsi lorsque, avec une lime dure, on travaille du fer, la chaleur provient du détachement de la limaille. D'après GALILÉE ce n'est que le fer qui s'échauffe. La chaleur de la lime ne lui viendrait que du fer. La production de chaleur par la friction serait identique à celle d'un corps brûlant, qui s'échauffe parce qu'il perd de la matière.

GRASSI, pour réfuter cette théorie, prend une lame de fer, qu'il polit soigneusement pour empêcher que quelque particule ne se détache, il la pèse avec le p'us grand soin, puis la bat avec un marteau de sorte que la chaleur du fer est insupportable à la main. Il la pèse de nouveau et constate que le fer n'a rien perdu de son poids.

Cette expérience remarquable, par laquelle GRASSI prélude, à près de deux siècles de distance, aux célébres expériences du comte de RUMFORD, est restée dans un oubli bien peu mérité. Elle n'est toutefois pas l'unique exemple d'un tort sérieux, que le culte aveugle de GALILÉE a causé à une découverte italienne.

GALILÉE répondit en 1623 dans le *Saggiatore*. Il semble que vers cette époque les rumeurs sur les avantages que lui avait procurés sa prétendue invention de la lunette s'étaient renouvelées. Il se montra blessé de ce que GRASSI, en parlant de la lunette, avait remarqué que cet instrument était, sinon le fils, du moins l'élève de GALILÉE. Celui-ci résolut de profiter de l'occasion pour se disculper et pour régler en même temps son ancien compte avec MARIUS. Exagérant la portée des mots de GRASSI, en parlant d'un instrument auquel il devait *novi pregi ed onori*, GALILÉE donne sur l'invention l'explication invraisemblable que nous avons analysée plus haut. Quant à MARIUS, contre lequel sa colère se tourne d'abord, il dit:

„Pour cette fois il me soit pardonné, si, contre ma nature, contre „ma coutume et mon intention, je montre ma sensibilité peut-être trop „âprement, et si je crie là, où par plusieurs années je me suis tu. Je „parle de SIMON MARIUS de Guntzenhausen, celui qui à Padoue, où je „me trouvais alors, traduisit en latin l'usage de ce qu'on nomme „mon „compas",“ et en se l'attribuant, le faisait imprimer sous son nom par „un de ses disciples, et qui subitement, peut-être pour échapper à sa „punition, s'en allait à sa patrie, laissant, comme on dit, dans la presse „son disciple, contre lequel, dans l'absence de SIMON MARIUS, je fus „forcé de procéder, comme on peut le voir dans la Défense que je publiai „alors. Le même, quatre ans après la publication de mon *Nuncius* „*Sidereus*, accoutumé de s'orner des travaux d'autrui, n'eut pas honte „de se faire l'auteur des choses découvertes par moi et publiées dans cet „ouvrage; en imprimant un traité sous le titre *Mundus Jovialis* etc., „il a témérairement assuré qu'il avait observé avant moi les planètes „Médicées qui tournent autour de Jupiter. Mais comme il arrive rare„ment que la vérité se laisse supprimer par le mensonge, c'est lui-même „qui, dans ce même ouvrage, par son manque de prudence et son peu „d'intelligence, me met dans l'état de le convaincre par des preuves „incontestables de sa faute, en lui prouvant, que non seulement il n'a „pas observé les étoiles nommées avant moi, mais certainement non plus „deux ans après. Et j'y ajoute que très probablement on peut assurer „qu'il ne les a vues jamais. Et quoique je puisse, de plusieurs passages „de son livre, tirer des preuves très évidentes de ce que je dis, en „réservant les autres pour une autre occasion, je veux, pour ne pas „trop divaguer, ne citer qu'un seul passage.

„Dans la seconde partie de son *Mundus Jovialis*, en considérant le

„sixième phénomène, SIMON MARIUS écrit avoir observé avec attention „que les quatre planètes Joviales ne se trouvent jamais sur une ligne „droite parallèle à l'écliptique, sinon quand elles se trouvent dans leur „plus grande digression de Jupiter, mais que, si elles se trouvent hors „de cette position, elles s'éloignent notablement d'une telle ligne, à „savoir vers le nord, quand elles sont dans la partie inférieure de leurs „orbites, et vers l'autre côté, le sud, quand elles se trouvent dans la „partie supérieure; et pour expliquer le phénomène il déclare leurs „orbites inclinés sur le plan de l'écliptique vers le sud dans la partie „supérieure et vers le nord dans la partie inférieure. Or, cette théorie „est tout à fait erronée et démontre clairement sa fraude.

„D'abord il n'est pas vrai que les quatre orbites des étoiles médicées „sont inclinés au plan de l'écliptique, au contraire ils lui sont tou- „jours parallèles. En second lieu, il n'est pas vrai que les mêmes étoiles „ne se trouvent entre elles précisément dans une ligne droite que quand „elles sont dans leur plus grande digression de Jupiter; au con- „traire il arrive quelquefois qu'elles sont vues dans une ligne parfaite- „ment droite lorsqu'elles se trouvent à des distances quelconques, la „plus grande, une médiocre ou une très petite, et que si elles se ren- „contrent très près de Jupiter, ayant des mouvements contraires, elles „viennent exactement en conjonction et font l'apparence d'une seule „étoile. Et finalement, il est faux que quand elles s'éloignent du plan „de l'écliptique, elles se courbent toujours vers le sud dans la moitié „supérieure de leurs orbites et vers le nord dans la moitié inférieure; „au contraire il y a des périodes, où les étoiles médicées s'éloignent „dans une direction déterminée, et d'autres dans lesquelles leurs dévia- „tions sont dans une direction contraire, à savoir, vers le nord dans la „moitié supérieure de leurs orbites, et vers le sud dans la moitié infé- „rieure. Mais SIMON MARIUS, n'ayant ni compris ni observé cette „particularité, a par inadvertence mis à découvert son erreur. Or la „chose se comporte ainsi:

„Les quatre orbites des planètes Médicées sont toujours parallèles au „plan de l'écliptique; or, comme nous nous trouvons placés dans le même „plan, il arrive toutes les fois que Jupiter n'a pas de latitude, mais se „trouve sous l'écliptique, que les mouvements de ces étoiles se mon- „treront sur une même ligne droite, et que leurs conjonctions, dans „un endroit quelconque, seront toujours corps sur corps, c'est à dire „sans aucune déviation. Mais quand le même Jupiter se trouve hors de

„l'écliptique, il arrivera que si la latitude est boréale, comme les quatre „orbites des étoiles médicées restent parallèles à l'écliptique, leurs par- „ties supérieures nous paraîtront — à nous qui sommes toujours dans „le plan d'écliptique — se courber vers le sud, tandisque leurs parties „inférieures se montreront plus boréales; et au contraire, lorsque la lati- „tude de Jupiter sera australe les parties supérieures de ces cercles se „montreront plus boréales que les inférieures, de sorte que, quand „Jupiter a une latitude boréale, les déviations des étoiles médicées seront „contraires à celles qu'elles auront quand cette latitude est australe, „c'est à dire dans le premier cas elles seront vues décliner vers le sud lors- „qu'ils seront dans la partie supérieure de leurs cercles, et vers le nord „dans les parties inférieures, mais dans l'autre cas elles déclineront en „sens contraire, savoir vers le nord dans les parties supérieures, et vers „le sud dans les parties inférieures, et ces déviations seront plus gran- „des ou plus petites, selon que la latitude de Jupiter sera plus grande „ou plus petite. Or, comme Simon Marius écrit avoir observé que les „dites quatre étoiles s'écartent toujours vers le sud, lorsqu'elles sont „dans la moitié supérieure de leurs orbites, ses observations ont été „faites dans un temps que Jupiter avait une latitude boréale; mais „lorsque moi je faisais mes premières observations, la latitude de Jupi- „ter était australe et restait telle encore longtemps et ne devint boréale, „de sorte que les latitudes des quatre étoiles ne pouvaient se montrer „comme le décrit Simon Marius que deux ans après; si donc il les a „jamais vues et observées, ce ne fut que deux ans après moi.

„Le voilà donc, par ses propres déclarations, convaincu du mensonge „d'avoir fait ces observations avant moi. Mais j'y ajoute qu'il est beau- „coup plus probable qu'il ne les a jamais faites, vu qu'il dit ne les „avoir observés en ligne droite que lorsqu'ils se trouvaient dans leur „plus grande distance de Jupiter et pourtant la vérité est que par „quatre mois entiers, à savoir de mi-février à mi-juin de 1611, quand la „latitude de Jupiter fut très petite ou nulle, ces quatre étoiles furent „toujours disposées en ligne droite dans toutes leurs positions.

„Ensuite il est intéressant de remarquer la finesse avec laquelle il „veut démontrer sa priorité à mon égard. J'écrivis dans mon *Sidereus* „*Nuncius* que j'avais fait ma première observation le 7 janvier de „1610, les autres dans les nuits suivantes, voilà Simon Marius „qui, s'appropriant mes observations, imprime tant sur le titre que „dans l'intérieur du livre, qu'il a fait ses observations vers la fin de

„l'an 1609, d'où l'on pourrait déduire sa priorité; toutefois la plus „ancienne observation qu'il produit comme faite par lui est la seconde „faite par moi; mais il la mentionne comme faite en 1609, et néglige „d'avertir le lecteur que, s'étant séparé de notre Église, et n'ayant pas „accepté l'émendation Grégorienne, le 7 janvier 1610 de nous autres „catholiques coïncide avec le 28 décembre des hérétiques. Et c'est là „toute la précédence de ses feintes observations. Il s'attribue aussi faus- „sement l'invention de leurs mouvements périodiques, découverts par „moi par de longues veilles et de grandes fatigues, et publiés dans mes „Lettres Solaires et encore dans mon traité sur les corps flottants, qui „a été vu par SIMON MARIUS, (comme est indiqué clairement par son „livre) et dont il a sans doute emprunté ces mouvements."

Ecartons d'abord de ce réquisitoire les accusations dont la fausseté est manifeste.

Il est faux que MARIUS a traduit l'usage du compas de GALILÉE, qu'il le fît publier par un disciple sous le nom (CAPRA) de ce dernier et puis s'enfuit subitement, laissant à son disciple le soin de se tirer d'affaire. Le livre incriminé est de CAPRA, il fut publié en 1607. Depuis 1605 MARIUS avait quitté Padoue [1]).

Il est faux également que MARIUS ait laissé ignorer à ses lecteurs qu'il se servait du style ancien. Dans l'explication de l'emploi de ses Tables, MARIUS dit expressément „je compte l'année et le jour en commençant avec le minuit précédant le premier janvier *more Romano*", et il ajoute encore: „quem etiam REINHOLDUS in suis tabulis retinuit." Chaque astronome dut savoir que les Tables de REINHOLD datent de trente ans avant l'introduction du style Grégorien.

Lorsque MARIUS veut montrer comment il calcule le lieu du soleil (p. F. 3 verso) il dit que le soleil entre dans le signe du Bélier le 10 mars, ce qui indique clairement qu'il se sert du calendrier Julien. Enfin, en parlant du 5me phénomène, savoir que l'égalité des périodes de révolution n'existe pas pour le mouvement vu de la Terre mais pour celui vu

[1]) En juillet, ou un peu plus tôt, ainsi qu'il paraît par un Prognosticon pour l'année 1628, que MARIUS écrivit en 1623. La Société hollandaise a pu récemment en acquérir un exemplaire. En parlant, page Bııı des grandes chaleurs de juillet 1605, MARIUS dit: „Ich bin damals eben auff der Reisz ausz Italia in den Alpibus gewesen, war grosse Hitz und gewaltig gedonnert."

du Soleil, MARIUS dit expressément qu'il se sert *du Calendrier Julien.* D'ailleurs, MARIUS en aucun endroit de son livre ne met en regard les dates des premières observations de GALILÉE et de lui-même. S'il avait voulu faussement s'attribuer la priorité, rien ne lui eût été plus facile que de fabriquer au moyen de ses tables une observation quasi-authentique non seulement des trois, mais des quatre Satellites.

M. FAVARO, en traitant dans son ouvrage: *Galileo Galilei e lo Studio di Padova* la polémique sur la découverte des Satellites de Jupiter, ne mentionne que la première de ces deux accusations de GALILÉE [1]). Il ne relève que l'unique argument qui reste, savoir, la prétendue preuve fournie par GALILÉE que MARIUS n'a pas observé les Satellites avant GALILÉE, qu'il ne les a vus que deux ans plus tard et même que probablement il ne les a vus jamais. A ce sujet, M. FAVARO dit que GALILÉE dans le reste de son travail a prouvé ces thèses de la manière *la plus splendide* (in modo splendidissimo).

Nous avons traduit du *Saggiatore* tout ce qu'il renferme par rapport à l'accusation dirigée contre SIMON MARIUS. Il faut donc que ces très splendides preuves soient renfermées dans ce que nous venons de citer.

M. FAVARO, admettant a priori la bonne foi de GALILÉE, paraît avoir jugé superflu de vérifier la preuve de GALILÉE en accordant quelque attention au livre de MARIUS. En effet, en le lisant il se serait aperçu que le raisonnement de GALILÉE est réduit à néant par les détails donnés par MARIUS sur ses recherches, que de plus GALILÉE, qui certainement a lu le livre, a dû savoir que sa preuve n'avait aucune valeur, et qu'il n'a pu la produire que dans l'espoir de pouvoir cacher à ses lecteurs la preuve évidente du contraire.

MARIUS, dans la deuxième partie de son ouvrage, traitant *de particulari consideratione mundi jovialis* analyse sept phénomènes qu'il a remarqués. Le sixième est formulé comme il suit: „Ces planètes Joviales „secondaires se meuvent dans une ligne parallèle à l'Ecliptique, cepen„dant de temps en temps elles dévient de cette parallèle d'une manière

---

[1]) L'usage presque constant des panégyristes de GALILÉE de ne jamais citer MARIUS sans accompagner ce nom de quelque qualification ou remarque défavorable, paraît avoir induit plus tard M. FAVARO à dire que CAPRA „a *proba*„*blement* été assisté par SIMON MAYER de Guntzenhausen, dont le nom est „marqué d'une si triste note dans la biographie de GALILÉE." (*Per il Centenario dalla Inaugurazione dell insegnamente di Galileo Galilei nello Studio di Padova*, p. 23).

„perceptible tantôt vers le nord, tantôt vers le sud, principalement lors-„qu'elles sont vues en conjonction et que l'une s'approche et l'autre „s'éloigne de Jupiter."

Dans son analyse de ce phénomène, MARIUS remarque d'abord que, lorsque deux satellites se trouvent en conjonction pendant que le sens de leur mouvement est le même, ils sont tellement proches, qu'ils se touchent pour ainsi dire et donnent l'impression d'une seule étoile très claire.

Au contraire, dit-il, la différence de latitude des Satellites apparaît distinctement dans la conjonction du quatrième et du troisième satellite, lorsque le troisième se trouve dans sa plus grande élongation et ne présente aucune latitude, comme il sera démontré plus loin par des exemples et des observations dans l'explication de sa Théorie. Puis il ajoute: Ce ne fut que bien tardivement que je parvins à reconnaître ce phénomène [1]).

MARIUS n'a donc porté son attention sur les déviations en latitude des Satellites qu'assez tard dans le courant de ses recherches, qui ont duré quatre ans. Or, la base de l'argumentation de GALILÉE consiste dans l'incompatibilité de ce que MARIUS dit avoir vu avec ce que, d'après GALILÉE, il a pu voir. Mais GALILÉE lui-même reconnaît que cette incompatibilité n'a plus existé deux ans après la découverte des Satellites et en ceci encore il doublait l'intervalle de temps qu'il pouvait invoquer en faveur de sa thèse.

Non seulement rien ne démontre que MARIUS pendant ces deux premières années, a donné son attention au mouvement en latitude, mais au contraire ses paroles font voir clairement que MARIUS, continuant ses observations jusqu'en 1614, n'a remarqué le sixième phénomène que dans la dernière période de ses recherches, lors même que, d'après GALILÉE, il n'y avait plus aucune incompatibilité. Prétendre que MARIUS, avant d'avoir remarqué sa loi des variations de latitude, n'a pas pu voir les Satellites est une assertion ridicule qui conduirait à conclure, que GALILÉE lui-même, qui n'en a jamais formulé quelque règle avant la publication de MARIUS, n'a pas lui-même avant MARIUS observé les Satellites. Etendre ce raisonnement jusqu'à conclure que MARIUS, en écrivant son livre, n'avait pas même vu les Satellites constitue, à notre avis, une insulte grossière. Il faudrait admettre avec GALILÉE que MARIUS avait menti

[1]) Tarde admodum in cognitionem hujus phaenomeni veni.

en disant qu'il avait regardé Jupiter avec une lunette. En effet, dans sa lettre a Monseigneur Piero Dini, du 21 mai 1611, Galilée reconnaît que les Satellites de Jupiter se voient avec une lunette ordinaire, telle qu'on les rencontre partout. Il écrit: „Ce n'est pas seulement ma lunette „à moi et les autres que j'ai fabriquées, qui font voir ces quatre planètes „Joviales, mais toutes les autres faites en un lieu quelconque, par un „artisan quelconque, pourvu qu'elles soient bien travaillées et montrent „les objets grands et distincts" [1]).

Il ne reste donc plus rien des preuves splendides de Galilée et nous nous croyons en droit d'affirmer que tout ce qu'allègue Galilée pour pouvoir accuser Marius de plagiat manque absolûment de fondement.

VI. Analyse du Mundus Jovialis.

Après cela, nous pourrions considérer notre tâche comme terminée. Mais nous n'avons pas l'intention de nous contenter en faveur de Marius d'un *non liquet* qui, en bonne justice, doit conduire à un acquittement de l'accusé et à la confusion de l'accusateur. Nous nous proposons de prouver que le travail de Marius, bien loin d'être un plagiat commis au détriment de Galilée, constitue un travail tout à fait indépendant et sérieux, par lequel il a, en plusieurs points, devancé Galilée.

Nous avons dit que jamais, avant la publication du *Mundus Jovialis*, Galilée n'a formulé quelque loi dans la déviation en latitude des Satellites. Après le *Sidereus Nuncius*, il n'en est plus question dans ses écrits, et même les observations posthumes, publiées en 1846 par Alberi, ne donnent à ce sujet, rien de nouveau. C'est en attaquant Marius que Galilée, en 1623, a pour la première fois tâché de donner une explication de ce phénomène. Mais celle qu'il donne est inexacte. Les orbites des Satellites ne sont nullement parallèles à l'Ecliptique. Il est vrai que l'inclinaison de l'orbite de Jupiter concourt à l'apparence en question, mais elle n'en constitue que la plus faible partie. Marius, au contraire, attribue le phénomène à l'inclinaison des orbites des Satellites sur le plan

[1]) Alberi, *Opere di Galileo Galilei*, T. VI, p. 165.

de l'orbite de Jupiter, mais il commet l'erreur de considérer cette inclinaison comme étant dirigée toujours dans le même sens par rapport au Soleil.

L'erreur de MARIUS est excusable, celle de GALILÉE l'est moins. Se trouvant devant un phénomène, qui avant lui n'avait pas encore été observé avec assez de soin pour en déduire quelque loi, MARIUS tâche d'expliquer son sixième phénomène par une hypothèse qui n'avait rien d'invraisembable et qui, de fait, était juste. Seulement il admet que, de même que les temps de révolution ne sont constants que lorsque les Satellites sont vus du Soleil, la direction des inclinaisons reste également la même par rapport au Soleil. De son temps les raisons mécaniques, qui rendraient plus probable la persistance de la direction des plans des orbites dans l'espace, étaient encore complètement inconnues. Même la loi d'inertie dans le mouvement rectiligne n'avait pas encore été clairement formulée. Elle ne fut énoncée qu'en 1632 par CAVALIERI dans son ouvrage *Lo Specchio Ustorio*. GALILÉE ne l'a jamais admise. Dans la première journée de son *Dialogo interno ai due massimi sistemi del mondo Tolemaico e Copernicano*, paru en même temps que l'ouvrage de CAVALIERI, GALILÉE dit que tous les corps du monde se meuvent en cercles, et soutient qu'il est impossible qu'un corps ait de sa nature le principe de se mouvoir en ligne droite, parce que, la ligne droite étant infinie, il est contre la nature qu'un corps tende vers un but où il ne peut jamais arriver.

GALILÉE, au contraire, écrivant le *Saggiatore* en 1623, pouvait parfaitement savoir que son hypothèse du parallélisme des plans des orbites avec l'écliptique était erronée. Peu de temps après le *Mundus Jovialis* parut à Ingolstadt un ouvrage, dans lequel il avait pu apprendre la manière de vérifier sa thèse. Ce livre, les *Disquisitiones Mathematicae* de J. G. LOCHER[1]), avait été publié sous les auspices et avec le nom du père jésuite SCHEINER. On y trouve décrites, p. 83, les déviations en latitude

---

[1]) *Disqvisitiones Mathematicae, de controversiis et novitatibvs astronomicis, Quas svb Praesidio* CHRISTOPHORI SCHEINER, *de Societate Jesv, Sacrae lingvae et matheseos, in alma Ingolstadiensi Vniversitate, Professoris Ordinarij, Pvblice dispvtandas posvit, propvgnavit, Mense Septembri, Die — Nobilis et Doctissimvs ivvenis*, JOANNES GEORGIVS LOCHER, *Boius Monacensis, Artivm et Philosophiae Baccalaureus, Magisterij Candidatus, Iuris Studiosus. Ingolstadii, Ex Typographeo Ederiano apud Elisabetham Angermaniam. Anno M.DC.XIV. in-4°.*

des Satellites de la même manière que dans le livre de MARIUS, c'est à dire: australes dans les parties supérieures, boréales dans les parties inférieures de leurs orbites. L'auteur ne juge pas à propos de dire qu'il a emprunté cette description du phénomène à MARIUS, lequel, quelques pages plus haut, p. 78, il avait, signalé comme un Calviniste qui avait vainement et importunément tenté de faire croire que les Satellites de Jupiter n'avaient pas été découverts par un mathématicien italien, GALILÉE, et dont, page 80, il avait, dans une intention évidemment malicieuse [1]), relevé l'aveu d'avoir profité des observations de GALILÉE. En discutant cette apparence, l'auteur l'attribue, de même que le fera GALILÉE en 1623, au mouvement en latitude de Jupiter lui-même, parce qu'il est probable que les Satellites qui accompagnent Jupiter en longitude, le font aussi en latitude. Toutefois SCHEINER indique le moyen de vérifier sa thèse en disant: „Ceci étant donné, après l'an 1617 ils „dévieront en sens contraire, savoir vers le midi dans la partie inférieure, vers le nord dans la partie supérieure (de leur orbite). Le temps „l'apprendra."

Nous verrons tantôt que déjà les observations de 1616 avaient pu apprendre à GALILÉE que son hypothèse était insoutenable. Il est inadmissible que GALILÉE n'eût pas connu ce livre, qui a dû l'intéresser déjà par le titre. En 1614, il venait de terminer sa longue dispute avec SCHEINER, caché sous le nom *d'Apelles latens post tabulam*. Un livre sur les controverses et les nouveautés astronomiques et portant cette fois sur le titre le nom du père jésuite en toutes lettres, put-il échapper à son attention?

Dans la supposition que MARIUS et GALILÉE tous les deux furent de bonne foi, CASSINI a tâché d'expliquer la différence de leurs résultats par la différence des époques de leurs observations. „GALILÉE", dit-il p. 390, „réfute SIMON MARIUS, qui avoit avancé que les latitudes des Satellites „de Jupiter sont australes dans leurs demicercles supérieurs, et boréales „dans les inférieurs: ce qui estoit particulier au temps de ces observations „de MARIUS. GALILÉE au contraire, établit cette règle comme générale „que les Satellites de Jupiter dans les demicercles supérieurs ont une „latitude contraire à celle de Jupiter; et que dans les demicercles infé-

[1]) SCHEINER, dans son livre, ne cite MARIUS que quand il trouve l'occasion de le dénigrer. Au contraire, il ne néglige aucune occasion de lui emprunter quelque nouveauté, en laissant ignorer qu'elle était due à MARIUS.

„rieurs ils ont une latitude de la mesme espèce; ce qui estoit encore par„ticulier pour le temps des observations de GALILÉE." CASSINI n'a pu savoir que GALILÉE a continué ses observations jusqu'en 1619, de sorte qu'elles embrassent presqu'une révolution complète de Jupi ter autour du Soleil.

Pour examiner le véritable état des choses durant la période s'étendant depuis la découverte des Satellites jusqu'un peu après la publication du *Saggiatore*, il suffira de calculer d'abord les positions des orbites des Satellites par rapport au plan de l'orbite de Jupiter pour les deux époques 1610 et 1614, ensuite la déviation en latitude, que le quatrième Satellite doit avoir présentée aux conjonctions supérieures lors des oppositions de 1609 jusqu'à 1625. Le calcul a montré que les plans des orbites des autres Satellites ne différaient pas beaucoup de celui du quatrième, au moins en ce qui regarde la position des nœuds; seulement les inclinaisons sur le plan de l'orbite de Jupiter étaient un peu plus fortes [1]). On peut donc admettre que les autres Satellites ont présenté des déviations sensiblement proportionnelles aux rayons de leurs orbites.

Les déviations calculées pour le quatrième Satellite se trouvent consignées dans le tableau suivant:

Opposition.	Longit. hélioc.	Latit. hélioc.	*a* + *b* = *c*	*d*
7 déc. 1609	76°,5	— 0°,5	+1″,2 +26″,4 = +27″,6	+ 6″,8
9 janv. 1611	110	+ 0 ,3	—0 ,8 + 12 ,7 = + 11 ,9	— 3 ,3
9 févr. 1612	142	+ 0 ,9	—2 ,2 — 3 ,3 = — 5 ,5	—11 ,3
12 mars 1613	172 ,5	+ 1 ,3	—2 ,9 — 17 ,0 = — 19 ,9	—15 ,6
11 avril 1614	202 ,5	+ 1 ,3	—2 ,9 — 26 ,1 = — 29 ,0	—15 ,9
12 mai 1615	233	+ 0 ,9	—2 ,2 — 28 ,5 = — 30 ,7	—12 ,1
14 juin 1616	264	+ 0 ,3	—0 ,7 — 23 ,1 = — 23 ,8	— 4 ,4
19 juill. 1617	297	— 0 ,4	+1 ,2 — 9 ,6 = — 8 ,4	+ 5 ,6
25 août 1618	333	— 1 ,05	+3 ,1 + 9 ,1 = + 12 ,2	+15 ,0
1er oct. 1619	9	— 1 ,3	+3 ,8 + 25 ,7 = + 29 ,5	+18 ,8
7 nov. 1620	46	— 1 .05	+2 ,9 + 31 ,5 = + 34 ,4	+11 ,8
12 déc. 1621	81	— 0 ,4	+0 ,9 + 24 ,8 = + 25 ,7	+ 5 ,4
14 janv. 1623	115	+ 0 ,3	—1 ,0 + 10 ,4 = + 9 ,4	— 4 ,7
13 fév. 1624	146 ,5	+ 0 ,9	—2 ,4 — 5 ,4 = — 7 ,8	—12 ,2
16 mars 1625	177	+ 1 ,3	—3 ,0 — 18 ,7 = — 21 ,7	—16 ,0

[1]) Voir, pour ce calcul et le suivant, la note IV à la fin de ce Mémoire.

Dans ce Tableau on a séparé les deux parties dont se compose la déviation totale. La première partie *a* est celle qui se présenterait si l'orbite du Satellite était situé dans le plan de celui de Jupiter, la seconde *b* est due à l'inclinaison des orbites des Satellites sur ce dernier plan. Leur somme *c* constitue la déviation totale. Sous *d* nous avons ajouté la déviation que l'on obtiendrait, si, comme le suppose GALILÉE, les orbites des Satellites fussent parallèles à l'Ecliptique.

Les signes de $c = a + b$ et de *d* sont pour la plupart les mêmes. Mais déjà CASSINI a remarqué que l'erreur de GALILÉE aurait pu être évitée par une étude plus approfondie des apparences. D'abord, l'égalité des signes n'existe pas toujours; lors de l'apparition de 1611 la déviation du quatrième Satellite dans la conjonction supérieure atteignit presque $+ 12''$, c'est à dire plus de la moitié du rayon vertical de la planète, tandisque l'hypothèse de GALILÉE la ferait négative. En 1623, lors même que GALILÉE fit imprimer le *Saggiatore*, la différence de signe s'était montrée de nouveau. En second lieu, selon cette hypothèse, la déviation ne pouvait jamais excéder ce rayon vertical, tandis que l'observation continuée et attentive aurait pu montrer que le quatrième Satellite présente des périodes de trois apparitions successives (par exemple 1614, 1615, 1616 ainsi que 1619, 1620 et 1621) où, aux conjonctions avec Jupiter, il passait le disque de cette planète soit au nord, soit au sud.

MARIUS, à l'endroit que nous venons de citer, remarque qu'il a observé le sixième phénomène si tard, non seulement parce que les conjonctions du quatrième et du troisième Satellite (ce dernier étant dans sa plus grande élongation) sont très rares, mais aussi parce que quelquefois le ciel couvert en empêche l'observation. Il dit: „Sans doute „cette observation se ferait plus exactement près de Jupiter, mais pour „moi il y eût été trop de difficulté, à cause de la faiblesse de mon instru- „ment, comme il a été expliqué dans la préface." MARIUS continue: „Après m'être assuré de ce phénomène, savoir que ces Satellites ne se „trouvent pas toujours dans une droite parallèle à l'écliptique et menée „par Jupiter, mais qu'ils s'en éloignent d'une quantité perceptible, „tantôt vers le nord, tantôt vers le sud, j'ai commencé à étudier ce phé- „nomène avec plus d'attention et je suis enfin arrivé à ce résultat, qu'aux „plus grandes élongations ils se trouvent dans la ligne parallèle, mais „qu'ils s'en écartent entre ces extrémités, dans la moitié supérieure vers „le sud, dans la partie inférieure vers le nord et que cette déviation est

„la plus grande près de Jupiter. Je n'ai pas pu mesurer avec mon „instrument cette plus grande déviation, ce ne sont que des secondes, „que je ne me vante pas de mesurer. Mais j'ai remarqué qu'aucun „Satellite n'atteignait une déviation telle que dans sa conjonction il „semble passer au-dessus ou au-dessous de la planète. La latitude du „quatrième est plus grande que celle du troisième, et celle du troisième „plus grande que celle des deux autres. Selon une conjecture pro-„bable, faite d'après une conjonction prédite du quatrième et du „troisième, j'estime la plus grande latitude du quatrième Satellite à 15 „secondes, celles du troisième à 12, du second et du premier à 10 „secondes. Me basant sur ce fondement, j'ai calculé la table des lati-„tudes des Satellites dans laquelle on peut trouver facilement la latitude „de chaque Satellite en entrant la table avec le mouvement du Satellite „augmenté de 90 degrés, comme j'expliquerai clairement à propos de „l'usage de ces tables."

Comme la dédicace de son livre porte la date du 18 février 1614, deux mois avant l'opposition de cette année, il est clair que c'était surtout l'opposition précédente (novembre 1612—juillet 1613) qui doit avoir fourni à Marius les observations, d'où il tirait ses conclusions. Et, en effet, les trois exemples qu'il donne, feuille *F*, pour montrer l'exactitude de ses Tables, sont tous de 1613.

Notre Tableau montre qu'à l'opposition de cette année le quatrième Satellite s'écartait, à sa conjonction supérieure avec la planète, d'environ 20 secondes vers le sud. Dans la première apparition, observée par Marius, celle du printemps de 1610, son attention ne fut fixée que sur les élongations pour ainsi dire horizontales des Satellites et sur le problème qu'il s'était posé, de déterminer les périodes de révolution. Dans les deux apparitions suivantes, celles de 1611 et 1612, la déviation perpendiculaire (en latitude) restait très petite, de sorte que dans les lunettes, dont il disposait, les Satellites devaient sembler décrire des droites passant par le centre de la planète. Les figures 1—4 de la planche I peuvent donner une idée exacte des circonstances de ces quatre oppositions. Le petit demi-axe du disque elliptique de Jupiter, aux oppositions moyennes, peut être évalué à 22″,[1]) ce qui est conforme à ce

[1]) Si l'on adopte pour le diamètre apparent de Jupiter à la distance moyenne du Soleil la valeur 37″,6, et $^1/_{17}$ pour l'aplatissement, le petit demi-axe, vu de la Terre, sera $\frac{5,2}{4,2}\cdot\frac{16}{17}\cdot 18'',8 = 21'',9$.

que MARIUS disait avoir remarqué, savoir qu'aucun Satellite n'atteignait une déviation telle que dans sa conjonction il semblait passer au-dessus ou au-dessous de la planète.

Nous concluons de tout ceci que les observations de MARIUS sur la loi que suivent les mouvements en latitude furent non seulement de son temps tout à fait nouvelles, mais de plus aussi exactes qu'on peut l'attendre des faibles moyens dont il disposait.

Examinons enfin si les apparitions, que MARIUS a pu suivre, lui ont pu fournir l'occasion d'observer une rencontre du troisième et du quatrième Satellite. On en peut distinguer quatre catégories: deux à l'est et deux à l'ouest, différentes selon le sens du mouvement des Satellites. On trouve que ces apparitions ont été très favorables pour observer ces rencontres. La période, dans laquelle une même catégorie de rencontre se répète, est de 50 jours, comprenant à peu près trois révolutions synodiques du quatrième et sept du troisième Satellite. Dans chaque apparition de Jupiter il y a donc tout au plus cinq rencontres d'une même catégorie, soit, en tout, vingt rencontres, dont un tiers ou un quart pourra avoir été visible. Choisissons comme exemple la rencontre du 18 février 1613 N. S. Un calcul exact et minutieux fait connaître que la rencontre a eu lieu à $3^h\ 34^m\ 3^s$ après minuit, temps moyen de Paris, ou $4^h\ 6^m\ 59^s$ temps moyen d'Ansbach. Le quatrième Satellite, qui se trouvait dans la moitié supérieure de son orbite, se montra à $25'',5$ au sud de la parallèle à l'écliptique passant par le centre de Jupiter. Le troisième, qui se trouvait dans la moitié inférieure de son orbite, non loin de sa plus grande élongation, se montra à $2'',8$ au nord. La distance des Satellites fut donc de $28'',3$.

La déclinaison de Jupiter fut de $+ 4^\circ\ 23',5$, son angle horaire à Ansbach de $2^h\ 26^m$, il fut donc parfaitement visible. La lune était au premier quartier, elle avait donc passé le méridien à environ six heures du soir et s'était déjà couchée au moment de la rencontre des deux Satellites.

MARIUS, s'il a pu observer cette apparence, a dû estimer à l'œil la distance de $28''$ qui séparait les Satellites.

Si MARIUS a continué ses observations après la publication du *Mundus Jovialis*, il a dû s'apercevoir qu'il a eu tort de supposer que la ligne des nœuds des orbites des Satellites était toujours perpendiculaire au rayon vecteur du Soleil à Jupiter. Après cette publication, lorsqu'il était souffrant, on n'a plus rien eu de lui à ce sujet; il mourut le

26 décembre 1624, un peu plus d'un an après qu'il eut eu connaissance de la cruelle agression de GALILÉE.

Dans la diatribe de GALILÉE contre MARIUS on rencontre encore l'assertion que MARIUS a pris de GALILÉE les temps des révolutions des Satellites. Aucune preuve n'est donnée à l'appui de cette grave accusation.

La première estimation des temps périodiques des Satellites a été donnée par GALILÉE dans son ouvrage: *Discorso alle cose, che stanno in su l'acqua ò che in quella si muovono,* publié en 1612. On sait par une lettre de GALILÉE au Prince FREDERICO CESI (ALBERI, *Opere di Galileo Galilei*, VI, p. 180), que de cet ouvrage 5 feuilles étaient imprimées le 12 mai et que l'impression devait être terminée dans une quinzaine. Le 23 juin GALILÉE envoya l'ouvrage à GIULIANO DE' MEDICI à Prague. Les premières valeurs données par MARIUS se trouvent dans son Prognosticon de l'année 1613, dont la Préface est datée du 30 juin 1612, et qui a paru probablement à la messe automnale de cette dernière année[1]). Comme le titre de l'ouvrage de GALILÉE ne faisait nullement présumer qu'on y rencontrerait des données sur les Satellites de Jupiter et n'offrait d'ailleurs rien de bien intéressant pour MARIUS, il est tout au moins très douteux qu'il ait pu avoir à sa disposition les temps de GALILÉE, avant l'impression du Prognosticon[2]). Mais les valeurs mêmes publiées par MARIUS suffisent pour démontrer qu'elles sont bien le résultat de ses propres observations. Pour le faire voir nous mettons en regard les temps de révolution publiés par GALILÉE dans l'écrit que nous venons de citer, celles tirées du Prognosticon de 1613 et celles que MARIUS donna en 1614 dans le *Mundus Jovialis,* pour les comparer aux valeurs de DELAMBRE et DAMOISEAU qui, en comparaison de celles de GALILÉE et de MARIUS, peuvent être considérées comme rigoureusement exactes.

[1]) Nous devons à la bienveillance du bibliothécaire de Tubingue, M. le Dr. WIEDEMANN, d'avoir pu consulter ce livre très-rare. Malheureusement le Prognosticon ou Calendarium de 1612, publié par MARIUS, semble complètement introuvable.

[2]) Dans la seconde édition de son ouvrage, MARIUS affirme expressément n'avoir pas eu connaissance de ce traité de GALILÉE. Voir la Note III.

Périodes synodiques des Satellites de Jupiter.

Galilée 1612.	Marius 1612	Marius 1614
1^j $18^h\frac{1}{2}$ (e quasi mezza)	1^j 18^h 18^m 30^s	1^j 18^h 28^m 30^s
3 13 $\frac{1}{3}$ (e un terzo incirca)	3 13 18	3 13 18
7 4 (prossimamente)	7 3 57	7 3 56 34
16 18 (prossimamente)	16 18 23	16 18 9 15.

Delambre et Damoiseau.	Erreurs de Galilée 1612	Erreurs de Marius 1612	1614
1^j 18^h 28^m 36^s	$+ 1^m$ 24^s	$- 10^m$ 6^s	$- 0^m$ 6^s
3 13 17 54	+ 2 6	+ 0 6	+ 0 6
7 3 59 36	+ 0 24	— 2 36	— 3 2
16 18 5 7	— 5 7	+ 17 53	+ 4 8.

Ces chiffres parlent par eux-mêmes. C'est surtout dans les valeurs trouvées par Marius pour le premier et pour le quatrième Satellite que l'on remarque un progrès remarquable dans le degré d'approximation des périodes trouvées. Quant au premier toutefois, il nous semble probable que le chiffre de 1612 a été dénaturé par une erreur de plume ou d'impression, 18^m au lieu de 28^m, parce que Marius avait eu amplement l'occasion de déterminer le temps de révolution de ce Satellite à moins de dix minutes près.

Les erreurs dans les périodes de révolution, publiées en mars 1614 dans le *Mundus Jovialis*, sont, en fraction des valeurs entières,

$$\frac{1}{25486}, \frac{1}{51179}, \frac{1}{3402} \text{ et } \frac{1}{5837},$$

ou en 365 jours

$$20^m\,37^s,\ 10^m\,16^s,\ 2^h\,34^m\,30^s \text{ et } 1^h\,30^m\,3^s;$$

dans ces intervalles les Satellites ont un mouvement dans leurs orbites de

$$2^\circ\,54',\quad 0^\circ\,43',\quad 5^\circ\,23' \text{ et } 1^\circ\,21'$$

Les amplitudes des Satellites, vues du Soleil, ont pour valeurs angulaires, d'après Bessel,

111",74, 177",80, 283",61 et 498",87.

Avec ces valeurs, augmentées dans le rapport 5,2 : 4,2 pour avoir ces distances vues de la Terre lors d'une opposition moyenne, les erreurs dans les positions des Satellites deviennent en secondes entières:

7", 3", 33", 15",

lorsque les Satellites se trouvent à proximité de la planète.

On ne peut guère attendre une plus grande exactitude, si l'on a égard aux moyens d'observation dont disposaient les astronomes de ce temps. Les micromètres oculaires n'existaient pas; la lunette hollandaise pour laquelle le foyer de l'objectif se trouve en dehors de l'instrument ne les admettait pas. Les distances se mesuraient pour la plupart d'après un croquis fait à la plume. Marius n'avait pas encore réussi à observer régulièrement les éclipses des Satellites, quoiqu'elles lui fussent connues. Or, ce sont les éclipses qui ont permis de déterminer les temps de révolution avec la plus grande exactitude. Dans le calcul des périodes il ne tenait pas compte des excentricités des orbites de Jupiter et de la Terre, et l'influence du temps qu'emploie la lumière pour arriver de Jupiter à la Terre n'était pas encore connue.

Par contre, il eut égard à la „parallaxe", c'est à dire à la différence entre les directions Jupiter-Soleil et Jupiter-Terre, dont aucune mention n'avait été faite dans les écrits de Galilée, ce qui à lui seul offre une preuve de l'originalité du travail de Marius.

L'anathème, lancé par Galilée contre Marius, a jeté dans l'oubli le remarquable ouvrage de l'astronome allemand. Pour la plupart des auteurs scientifiques il a suffi que le „divin philosophe" se soit prononcé contre Marius pour le condamner sans examen, comme sans retour. Le *Mundus Jovialis* est devenu un livre aussi méprisé que rare.

Nous croyons donc rendre un service à nos lecteurs en faisant suivre ici un exposé rapide du travail de Marius.

L'auteur divise son livre en trois parties. Dans la première il traite du monde de Jupiter en général, de sa grandeur et de celle des quatre corps qu'il contient et de la vitesse de leur mouvement. Dans la seconde, il décrit les différences de mouvement qu'ils présentent. Dans la troisième

il explique ces phénomènes par une Théorie appropriée, pour arriver enfin au but principal de son ouvrage: la composition des Tables qui permettent de prédire les constellations des Satellites à un moment donné et la manière de s'en servir.

L'évaluation des dimensions linéaires tant de Jupiter que des orbites des Satellites est affectée de graves erreurs, parce que son calcul est basé sur des données fausses, empruntées à TYCHO BRAHÉ. Il admet que le diamètre de Jupiter n'est que $\frac{35}{60}$ de celui de la Terre, chiffre 19 fois trop faible, et pour la valeur angulaire de Jupiter à la distance moyenne de la Terre, il admet partout dans son ouvrage la valeur d'une minute entière, ce qui est trop fort dans le rapport 5 : 3.

Il dit avoir déterminé cette valeur *frequenti, diligenti et diurna observatione*, il a même tâché de constater que cette valeur varie selon la distance à laquelle la Terre se trouve éloignée de Jupiter. A cet effet, il s'est servi d'un instrument qu'il ne décrit pas [1]), mais il avoue que cet instrument n'a pas suffi pour mesurer cette augmentation et cette diminution. Il en résulte que l'instrument de MARIUS ne lui permettait pas de mesurer sûrement avec une précision d'environ un quart de minute. Nous avons déjà remarqué que GALILÉE, dans le *Discorso*, dit s'être servi d'une méthode pour mesurer les distances: „Ho trovato modo di „prender tale misure senza errore anche di pochissimi secondi", mais GALILÉE non plus n'a jamais décrit sa méthode [2]). Cependant il est certain

[1]) On n'a pas de peine à se figurer un tel instrument. La manière dont on déterminait le grossissement de la lunette et que GALILÉE décrivit dans le *Nuncius*, savoir, de regarder le même objet avec les deux yeux, l'un armé de la lunette, l'autre nu, devait en susciter l'idée. Une règle divisée attachée au bout antérieur de la lunette et perpendiculaire à l'axe de cet instrument, éclairée par une lumière placée derrière l'observateur, pouvait au moins suffire pour une approximation, si l'on regardait d'un œil l'image dans la lunette et de l'autre, soit nu, soit armé d'un verre, l'échelle. Pour obtenir la vraie valeur angulaire de l'objet visé, il faut connaître le grossissement de la lunette.

[2]) Même dans les observations posthumes publiées par ALBERI, nous n'avons trouvé, au sujet de cette méthode, d'autres renseignements que les annotations du 31 janvier et 1er février 1612, savoir: *In hac secunda observatione usus sum instru- „mento ad intercapedines exacte accipiendas, ac distantiam orientalioris pro- „ximae accepi, non enim fuit instrumentum adhuc exactissime paratum*", et puis: „Nota quod si in instrumento, quo distantiae capiuntur, notetur linea, „quae illum secet secundum angulum, quo ductus eclipticae secat parallelum

que GALILÉE est arrivé, dans la détermination du diamètre apparent de Jupiter, à une plus grande précision que MARIUS. En effet, l'observation du 21 janvier 1612 contient dans une note l'estimation de $^1/_{5500}$, c'est à dire 37″,5.

Des valeurs plus directes se trouvent indiquées l. c. p. 176, savoir: 50″ à la plus petite distance, environ 40″ à la distance moyenne; puis:

au 21 janvier 1612	41″ 37‴
9 juin 1612	39″ 24‴.

MARIUS estime à 1000 lieues géographiques le diamètre réel de Jupiter, à 14000 lieues le diamètre de l'orbite du quatrième Satellite. Au sujet du facteur 14 il dit: „De mes propres observations et de celles de GALILÉE je „déduis que le Satellite, qui s'éloigne le plus de Jupiter, dévie de part „et d'autre de Jupiter, dans la distance moyenne de cette planète à la „Terre, d'environ 13 minutes. Mais, pour être large et pour ne pas trop „restreindre à présent le théatre Jovial, je prendrai 14."

Nous ignorons dans quel écrit de GALILÉE MARIUS peut avoir trouvé le nombre 14. Dans le *Sidereus Nuncius* l'observation qui donne le plus grand écart observé d'un Satellite est celle du 2 février 1610, où GALILÉE donne d'abord une élongation de 12 minutes, mais fait suivre cette observation d'une autre faite quelques heures plus tard, qui porte cette élongation à 14 minutes. Ce dernier résultat est incompatible avec le précédent. La variation qui peut avoir eu lieu ne peut avoir été que de quelques secondes. Peut-être MARIUS s'est-il arrêté à la valeur maximum de cette observation. La seule valeur chiffrée concernant les amplitudes des Satellites que GALILÉE a publiée avant le *Mundus Jovialis* est celle que l'on rencontre dans la troisième des *Lettere Solari*, publiées en 1613 (Edizione Nazionale, T. V, pp. 227 et 228), où il dit incidemment, en parlant du quatrième Satellite: „elle se trouva dans sa plus grande digression, „c'est à „dire dans sa longitude moyenne, et comme stationnaire, et éloignée

---

„aequatori in loco Jovis, per motum Jovis in hac linea, cognoscetur nunquid „medicei Planetae ferantur in planis Eclipticae parallelis." L'instrument a donc été différent de celui que nous avons décrit dans la note précédente. Nous avons vu que GALILÉE en 1623 croyait que les orbites des Satellites étaient parallèles à l'Ecliptique. Sous ce rapport, l'instrument paraît donc avoir manqué son but.

„de Jupiter d'environ 15 minutes [1]), ce qui est autant que le demi-„diamètre de son cercle."

Il faut recourir aux observations publiées pour la première fois en 1846, pour trouver les valeurs que Galilée attribua aux rayons des orbites des 4 Satellites. M. Alberi a rassemblé (l. c. p. 175 et suiv.) les résultats tirés, soit des manuscrits de Galilée, soit d'un dessin des Jovilabiums, qui avaient servi à Galilée pour ses calculs. Les chiffres suivants, que nous empruntons à Alberi, expriment en demi-diamètres de Jupiter les rayons successivement adoptés par Galilée.

	I	II	III	IV
Premières valeurs	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{2}{3}$	9	$15\frac{1}{3}$
Jovilabium I	4 vix	6 +	$8\frac{1}{2}$	15
Codex notarum	4,45	7,33	10 +	18
Printemps 1612	5,30	9	14	24

Les dernières valeurs sont celles du Jovilabium n°. 2 que Galilée employa pendant plus de deux années. A la fin de la troisième de ses Lettres à Velser, datée du 1er décembre 1612, Galilée a donné une planche représentant les constellations futures des Satellites du 23 mars 1613 jusqu'au 8 mai 1613. Il est clair que, si cette planche fournit le moyen d'en déduire les dimensions des orbites des Satellites, on doit retrouver les valeurs qui ont servi à Galilée à la composer, c'est à dire celles que nous venons de citer en dernier lieu, savoir:

5,30 9 14 24.

Marius, dans la seconde partie de son livre, en donnant des détails

[1]) Cette valeur de 900″ est presque le double de celle, 480″, que fournissent les données que Galilée possédait à cette époque, savoir 40″ pour le diamètre de Jupiter et 12 de ces diamètres pour le rayon de l'orbite. La valeur exagérée lui servit pour combattre Scheiner. Celui-ci avait cru découvrir un cinquième Satellite dans une étoile qui, le 30 mars 1612 de deux minutes plus occidentale que le Satellite IV, se trouvait avoir, le 8 avril, la même longitude que Jupiter. Comme Scheiner estime à 6′ l'élongation occidentale du Satellite IV, il en conclut que la différence de longitude de Jupiter et de l'étoile avait varié de 8′ en 9 jours, tandis que, si l'étoile était une fixe, le mouvement relatif aurait dû être de 14′. Galilée, pour réfuter Scheiner, dit que, le 30 mars, le Satellite IV se trouvait dans sa plus grande élongation, laquelle à cette occasion il dit être de 15 minutes.

sur chacun des Satellites, s'arrête aux chiffres suivants arrondis en minutes, c'est à dire d'après lui, en diamètres de Jupiter à la distance moyenne de cette planète :

3 5 8 13,

ou en demi-diamètres :

6 10 16 26

Ces chiffres diffèrent sensiblement de ceux de Galilée. Les vraies valeurs sont les suivantes :

5,9 9,5 15,1 26,5

Dans le livre de Locher ou Scheiner on trouve des valeurs différentes de celles de Marius et de Galilée, savoir en demi-diamètres :

6 8 10 20

On trouve, pour les erreurs, les valeurs suivantes en demi-diamètres de Jupiter :

Galilée	Marius	Locher-Scheiner
1613	1614	1614
— 0,6	+ 0,1	+ 0,1
— 0,5	+ 0,5	— 1,5
— 1,1	+ 0,9	— 5,1
— 2,5	— 0,5	— 6,5.

Nous en concluons que non-seulement Marius a devancé Galilée dans la publication de valeurs numériques, mais que ses mesures comparatives ont été plus exactes que celles que Galilée possédait lors de la publication de l'ouvrage de Simon Marius.

Dans cette seconde partie de son ouvrage, Marius passe en revue les sept phénomènes suivants.

1. Les Satellites circulent autour de la planète.
2. Chaque Satellite a sa propre amplitude.
3. Près de Jupiter la vitesse angulaire est maximum, à la plus grande élongation leur mouvement est lent et même stationnaire.
4. Les périodes de révolution sont inégales; le Satellite le plus rapproché de la planète se déplace le plus vite, non-seulement en mouvement angulaire, mais aussi en mouvement linéaire.
5. Les mouvements sidéraux autour de la planète sont uniformes; quant aux mouvements synodiques, ils le sont aussi, si l'on prend pour corps central non pas la Terre, mais le Soleil.

6. Les Satellites se déplacent, quant à leur révolution entière, dans une ligne parallèle à l'écliptique, mais dans l'intervalle ils s'en éloignent, tantôt vers le nord tantôt vers le sud, d'une différence perceptible, surtout lorsque l'on en voit deux en conjonction, dont l'un s'approche, l'autre s'éloigne de Jupiter.

7. Ils ne se montrent pas toujours de la même grandeur, mais sont tantôt plus grands, tantôt plus petits.

Notons quelques détails, au sujet de ces phénomènes.

Après avoir décrit la manière qu'il a suivie pour trouver toutes les périodes de révolution, les difficultés qu'il a rencontrées, les dates auxquelles il croyait être à même d'adopter un nombre approximatif, il dit: „Il nous faudra encore des observations ultérieures pour les années „suivantes. Car je ne promets pas une exactitude absolue, j'ai posé des „fondements non inutiles à l'observateur de ces astres, des fondements „que l'on pourra facilement corriger dans la suite. Car il est nécessaire „d'avoir un grand nombre d'observations, embrassant un espace de temps „considérable, surtout des observations distantes, faites au moment où „les positions de Jupiter relatives au Soleil et à la Terre ont été identi„ques. Nous en expliquerons plus loin la raison. Or, pour les détermi„nations des périodes de révolution il ne suffisait pas d'observer les plus „grandes élongations, (c'était par là que Marius avait commencé), j'ai „aussi employé les observations faites quand les Satellites étaient près de „la planète, où le mouvement est plus vite. Quelle peine j'ai subie, je „ne veux pas le dire, ceux-là pourront s'en faire une idée, qui ont eu „l'expérience de recherches analogues."

Quant au cinquième de ces phénomènes, personne n'avait encore publié cette observation, importante pour le calcul des temps de révolution. Elle lui a valu de la part de Kepler la remarque, qu'il avait fourni un argument en faveur du mouvement annuel de la Terre autour du Soleil. Cependant les observations posthumes de Galilée démontrent que celui-ci s'en était également rendu compte dès avril 1611. A l'occasion de ce phénomène Marius s'étend longuement sur les déboires que lui avait causés d'abord la non-observation de la parallaxe.

Le sixième phénomène a été amplement traité plus haut.

En examinant le septième phénomène, Marius réfute l'opinion de Galilée qui l'avait attribué à une atmosphère entourant Jupiter. Il remarque que, d'après Galilée, le quatrième Satellite devrait paraître

le plus faible lorsqu'il se trouve en conjonction supérieure avec Jupiter. Or, dit-il, ce n'est nullement le cas, c'est surtout dans ses plus grandes digressions que ce Satellite se montre le plus faible. A cette occasion MARIUS combat l'opinion de GALILÉE qui, dans le *Nuncius*, avait soutenu que la Lune était enveloppée d'une atmosphère. MARIUS dit: „et même „ce que GALILÉE regarde comme confirmé et concédé d'une sphère vapo- „reuse qui existerait autour de la Lune, moi je le nie également. Car „aussi longtemps que j'emploie cet instrument, jamais je n'ai vu une „partie du disque plus obscure que les autres, hormis celles qui s'y „montrent toujours de la même manière, n'y ayant jamais remarqué „quelque autre variation que celle qui provient de l'atmosphère de la „Terre, ni aussi ces taches noires mobiles qu'on voit dans le Soleil."

En observant que les Satellites doivent présenter des éclipses lorsqu'ils entrent dans l'ombre de Jupiter, MARIUS ne manque pas de communiquer que KEPLER lui avait écrit que GALILÉE, muni de son excellente lunette, en avait fait l'observation. [1]) Quant à lui-même, il lui était souvent arrivé qu'il n'aperçut aucun Satellite près de Jupiter, mais qu'après quelques heures un Satellite se montrait à une distance sensible de la planète, excédant de beaucoup la distance correspondant au mouvement du Satellite dans l'intervalle. De même il avait souvent vu un Satellite à une distance notable de Jupiter, qui après quelques heures avait disparu, quoique selon son mouvement propre il devait encore être visible. Il remarque que cela doit arriver aux quadratures de Jupiter et du Soleil, près de la première quadrature à l'occident, et lors de la dernière quadrature à l'orient de la planète. Ces détails nous semblent plus que suffisants pour démontrer que l'ouvrage de MARIUS constitue un travail sérieux tout à fait remarquable pour cette époque.

Terminons par quelques détails sur l'auteur, empruntés à la Dédicace et à la Préface de MARIUS. Il paraît par la première que MARIUS, infirme par suite d'une chute dangereuse qu'il avait faite en Italie, se trouvait épuisé, il dit même „in summa cerebri imbecillitate constitutum", à la suite de la fatigue que lui avaient coûtée les recherches consignées dans son livre. Dans sa Préface il décrit quatre faits observés par lui qu'il n'avait pas encore mentionnés dans les dédicaces de ses Prognostics. Le premier est la découverte, faite par lui le 15 décembre 1612, de la nébuleuse d'Andromède, qu'il compare très justement

[1]) Voir la Note V, à la fin de ce Mémoire.

à l'apparence d'une flamme de chandelle vue à travers une lamelle de corne transparente. Le second se rapporte à la scintillation des étoiles, au sujet de laquelle il dit que c'est une erreur de croire que ce sont seulement les étoiles fixes qui montrent ce phénomène. Les planètes le produisent également, la Lune seule en est exceptée, Saturne scintille le moins, puis viennent Jupiter, en troisième lieu Mars, ensuite Vénus, tandis que Mercure scintille le plus brillamment de tous [1]). Pour s'en convaincre il faut ôter de la lunette l'oculaire, appliquer l'œil à l'ouverture vide et diriger la lunette vers l'étoile ou la planète dont on veut étudier la scintillation. En répétant l'expérience de Marius nous avons constaté qu'en effet le phénomène est très brillant.

Le troisième fait observé par Marius se rapporte aux images des étoiles que lui présentait un instrument qu'il avait construit après son retour de Ratisbonne. Cette lunette lui montrait non seulement les images des planètes, mais aussi celles des étoiles les plus brillantes, telles que Sirius, Procyon, celles d'Orion, du Lion et de la grande Ourse, comme des disques bien définis (*exquisite rotundae*) et il ajoute: „Je m'étonne „que Galilée, avec sa lunette très parfaite, ne l'a pas vu. Il écrit dans „son *Sidereus Nuncius* que les étoiles fixes ne paraissent nullement ter„minées par des circonférences circulaires, ce qu'on a pris plus tard „pour un argument puissant pour le système de Copernic, savoir que „par l'immense distance des étoiles fixes à la Terre il est impossible de „distinguer leur forme globulaire. Or, comme il est certain que les „disques circulaires des étoiles fixes se voient dans cette lunette, cette „argumentation tombe d'elle-même, c'est justement le contraire qui se „trouve prouvé, savoir, que la sphère des étoiles fixes ne se trouve nul„lement à cette distance incroyable, telle que Copernic le veut, mais „que plutôt la distance des fixes à la Terre est telle que nous pouvons „voir distinctement au moyen de cet instrument la forme ronde de ces „corps en concordance avec le système de Tycho et le mien, comme il

---

[1]) A ce sujet Scheiner, dans ses *Disquisitiones mathematicae*, a commis un plagiat évident aux dépens de Marius. Il décrit la scintillation des planètes, en observant le même ordre quant à l'intensité, sans nommer Marius. C'est seulement lorsqu'il trouve l'occasion de le contredire, en parlant des taches obscures que Marius dit avoir remarquées, qu'il cite l'astronome Calviniste, ajoutant que cette manière d'observer les étoiles, avec le verre convexe seul, était en usage à Ingolstadt „depuis le commencement de ces nouveautés", ce qui semble devoir signifier que, dès l'arrivée des lunettes, les jésuites d'Ingolstadt les employaient sans oculaire pour observer les étoiles!

„sera confirmé plus loin dans la seconde partie de cet ouvrage à propos „du cinquième phénomène. Que toutefois les étoiles fixes brillent de „leur propre lumière, c'est ce que je concède facilement à GALILÉE, „parce qu'elles possèdent une splendeur et clarté beaucoup plus excel„lentes que les planètes."

MARIUS, n'ayant pas connaissance de la nature de ce que les astronomes nomment le *discus spurius* des étoiles, l'effet bien connu de la diffraction, ne pouvait pas raisonner autrement. On pourrait douter si dans une lunette hollandaise l'effet de la diffraction peut être sensible. C'est pourquoi l'un de nous a vérifié le phénomène avec la plus petite des lunettes mentionnées dans la note II à la fin de ce Mémoire; elle est de même longueur environ que celle de l'instrument que l'on voit figuré sur la table dans le portrait de MARIUS placé avant le texte de son ouvrage. Si l'on dirige cette lunette sur Sirius, le faux disque se montre immédiatement avec une beauté surprenante. C'est donc bien MARIUS qui a découvert le *discus spurius* et a prouvé par là non-seulement qu'il était un bon observateur, mais aussi qu'il avait à sa disposition une lunette meilleure que celles dont se servait GALILÉE. [1])

Rien ne prouve mieux l'effet fâcheux des calomnies dirigées par GALILÉE et ses panégyristes contre SIMON MARIUS que l'accueil qu'ont trouvé les deux observations de MARIUS que nous venons de mentionner.

Rejetant d'avance sans examen et même sans y accorder la plus légère attention tout ce qui vient de MARIUS, le Dr. FRISCH, le savant éditeur des *Opera Omnia* de KEPLER, au Tome II p. 470, cite ironiquement ces deux mêmes expériences en disant qu'elles suffiront pour faire voir quelle sorte d'observateur fut MARIUS!

Le quatrième fait, décrit en dernier lieu par MARIUS, concerne la trémulation que montrent les rayons solaires lorsque, à l'exemple de DAVID FABRICIUS et de son fils JOHANN, on reçoit sur un écran l'image du soleil formée par les rayons qui ont passé par une ouverture étroite, percée dans une des parois d'une chambre obscure. MARIUS étudie le phénomène sur l'image réelle formée par la lunette qui se trouvait encastrée dans la paroi de la chambre. Son ami DAVID FABRICIUS avait maintenu que ces ondulations, de même que celles des étoiles, ne pro-

---

[1]) KEPLER écrivit à VICKENIUS, „Oportet MARIO esse perfectissimum ex Belgio instrumentum quali quidem ego careo; nam Itali perfecta sua nimis aestimant." HANSCH, JOH. KEPPLERI *aliorumque Epistolae mutuae*, (1718) p. 332.

viennent pas du Soleil, mais de l'air intermédiaire. De même encore que pour les étoiles fixes, MARIUS prétend qu'elles sont dues, au moins en partie, au corps lumineux lui-même. Il croit remarquer trois mouvements, savoir l'ondulation provenant du Soleil lui-même, celle due à l'air, et les petits sauts que montrent l'image du Soleil et celles des taches. Il n'arrive pas à donner une explication de ces derniers.

Le nom de FABRICIUS et la mention faite des taches solaires touchèrent encore un point bien vulnérable de la renommée de GALILÉE. Nous savons maintenant par l'étude consciencieuse de M. GERHARD BERTHOLD[1]) que JOHANN, fils de DAVID FABRICIUS, a découvert les taches solaires le 9 mars 1611, et qu'il a publié sa découverte dans son écrit intitulé JOH. FABRICII, *De maculis in Sole observatis, & apparente earum cum Sole conversione Narratio.* 4. Wittenburgae. Sous ce titre l'ouvrage est désigné dans le catalogue de la messe automnale de Francfort en 1611. En ce temps, les catalogues des messes furent consultés régulièrement par les savants pour prendre connaissance des nouveautés scientifiques. C'est ainsi que KEPLER, comme l'atteste sa lettre à J. M. WACKHER, eut connaissance de la découverte de FABRICIUS. Que GALILÉE, constamment à l'affût de découvertes nouvelles, avait coutume de consulter ces catalogues, c'est ce qui paraît par sa lettre du 1er octobre 1610 à GIULIANO DE' MEDICI où il prie de lui envoyer l'Optique de KEPLER, le Traité sur la nouvelle étoile et puis un ouvrage *de motu Terrae* dont il a lu le titre il y a deux ans dans le catalogue de Francfort. Malgré cela, en 1612, GALILÉE et SCHEINER, dans leur polémique sur les taches solaires, s'étaient attribués, chacun de son côté, l'honneur de la découverte, sur laquelle avant FABRICIUS ils n'avaient rien publié. Mais écoutons M. BERTHOLD:

„L'œil du monde troublé par des taches — encore en 1672 OTTO „VAN GUERICKE s'oppose à une telle supposition, — quelle dût être „la sensation produite par cet écrit, combien le nom de l'auteur dût-il „être célébré. Il n'en fut rien. C'est en vain que nous cherchons dans „la littérature de ce temps, c'est en vain que nous feuilletons la corres„pondance des contemporains, nulle part nous ne rencontrons le nom „de JOHANN FABRICIUS. KEPLER, MAESTLIN et SIMON MARIUS sont les

[1]) *Der Magister* JOHANN FABRICIUS *und die Sonnenflecken nebst einem Excurse über* DAVID FABRICIUS *Eine Studie von* GERHARD BERTHOLD *Leipzig Verlag von* VEIT & COMP. 1894.

„seuls qui le mentionnent.” Mais KEPLER supportait difficilement que l'auteur rejetait le système de COPERNIC.

M. BERTHOLD rappelle que SIMON MARIUS, après s'être plaint de ce que SCHEINER l'avait dénoncé comme Calvinianus, ce qu'il ne fut jamais, [1]) et après avoir demandé ce que l'astronomie avait affaire avec les convictions religieuses, avait dit: „Les premiers inventeurs et „observateurs des taches solaires furent les deux FABRICIUS, père „et fils, mais parce qu'ils sont considérés comme des hérétiques, on „supprime leurs noms.” Puis M. BERTHOLD continue:

„Mais le nom — le droit à la première découverte! Dans l'aigre „dispute qui surgit entre GALILÉE et SCHEINER, on s'attendrait à voir „nommé FABRICIUS en premier lieu. Ici encore nous cherchons en vain „et reconnaissons trop tard, après avoir terminé la lecture peu attray-„ante de cette polémique, qu'il ne s'agit pas ici d'un examen objectif „des faits, mais d'assertions subjectives, d'artifices et de réticences ayant „pour but de mettre en évidence sa propre personne. Le silence, gardé „sur les droits qui appartiennent en première ligne à JOHANN FABRICIUS, „constitue bien le côté le plus triste de cette polémique peu édifiante. „Que ce silence a été gardé de propos délibéré, malgré ce que l'on savait „être la vérité, augmente encore le dégoût que l'on éprouve en lisant „cette mesquine dispute. Aucune appréciation mitigeante ne peut nous „rendre sympathique le caractère de SCHEINER, et l'ambition démesurée „de GALILÉE de s'attribuer toutes les découvertes nous paraîtra toujours „une tache sur son écusson.”

C'est ainsi que des deux hérétiques allemands, modestes et patients travailleurs, l'un a été dépouillé de sa gloire par SCHEINER et GALILÉE, tandis que l'autre, décrié par SCHEINER et ignoré ou pillé par lui dans ce que son travail avait de plus remarquable, a été signalé ignominieusement par GALILÉE comme faussaire et voleur.

Quant à GALILÉE, il continue à être célébré comme l'inventeur de la lunette [2]).

Utrecht, Harlem, décembre 1902.

[1]) Voir la Note III.

[2]) Tout récemment encore, par un auteur aussi distingué que M. DASTRE, dans la *Revue des deux Mondes* du 15 octobre 1902, page 903.

NOTES.

NOTE I.

Vérification de l'exactitude des Tables de Marius.

PAR

J. A. C. Oudemans.

Cassini, dans le Mémoire cité page 117 de notre texte, s'est exprimé d'une manière encore plus péremptoire que Kästner au sujet du manque d'exactitude du travail de Marius, en disant: „Ainsi les con-„figurations tirées de ces Tables, n'avoient aucune ressemblance aux „configurations véritables, lors que Galilée mit en doute si Marius „avoit jamais vu ces Satellites."

A la page précédente du Mémoire de Cassini, (p. 411) on lit même: „Mais les Tables que Marius dressa ne pouvoient pas bien servir à „faire cette distinction: car dans l'époque de 1610 elles s'éloignent de „plus de 40 degrez de la pluspart des observations que Galilée fit du „premier Satellite de Jupiter, qui est le plus proche", etc.

Remarquons d'abord que l'époque où „Galilée mit en doute si „Marius avait jamais vu les Satellites de Jupiter" n'a pas été antérieure à 1623. Or, il n'est nullement étonnant que les premières tables des Satellites, construites d'après des croquis, faits à la plume, sans aucune mesure faite au micromètre (qui n'était pas encore inventé), de 1610 à 1613, se soient montrées très peu exactes dix ans plus tard, en 1623.

Toutefois, ce que Cassini dit de l'époque de 1610, n'est nullement confirmé par le calcul. Pour juger du degré de précision atteint par les

tables de MARIUS, j'ai comparé ses époques et ses périodes à celles de DELAMBRE. Celles-ci se basent sur les éclipses des Satellites, observées depuis 1660 jusqu'à probablement 1815; (3139 éclipses du premier Satellite, immersions ou émersions; 498 immersions et 602 émersions du second Satellite, etc.); aujourd'hui même, les éphémérides des Satellites de Jupiter sont calculées, pour la *Connaissance des Temps* et les autres annales astronomiques, d'après les Tables de DELAUNAY, qui ne sont, sauf quelques améliorations, que la continuation de celles de DELAMBRE; nous pouvons donc supposer avec toute securité que celles-ci représentent presque exactement les positions des Satellites dans la période de 1609—1613.

Avant de donner les résultats de ces calculs, je remarquerai que les tables de MARIUS et de DELAMBRE diffèrent entre elles dans leur construction. MARIUS donne les époques — c'est à dire les distances angulaires des Satellites, dans leurs orbites, de ce qu'il nomme l'apogée, — pour les commencements des années 1609—1631; ensuite leurs mouvements, 1°. dans les mois accomplis de l'année, à compter de janvier 0,0, 2°. dans des journées entières, 3°. dans les heures et 4°. dans les minutes. Par le commencement de l'année il entend minuit avant le 1er janvier, pour le méridien d'Ansbach. Il emploie le calendrier Julien, comme il le dit expressément.

De leur côté les tables de DELAMBRE donnent, pour chaque année de 1660 à 1840, la première „conjonction moyenne" en temps civil, au méridien de Paris. Par temps civil DELAMBRE entend également le temps compté à partir de minuit. Mais il y a une différence entre les deux tables dans la manière d'écrire les jours. Par exemple: DELAMBRE donne pour la première conjonction moyenne en 1660: $1^j 7^h 5' 12'' 7$, tandis que MARIUS aurait désigné ce moment: 1659 + janvier 0^j 7^h etc., vu qu'il compte toujours le temps déjà passé.

La „conjonction moyenne" chez DELAMBRE est identique à l'„apogée moyen" chez MARIUS.

DELAMBRE emploie dans ses tables le calendrier Grégorien; et les moments qu'il obtient pour les conjonctions moyennes ont été diminués par des constantes, qui sont égales, pour chaque Satellite, aux sommes des constantes ajoutées à toutes les tables accessoires qui, pour ce Satellite, donnent les perturbations.

En comparant les deux tables entre elles il faut enfin prendre en considération la différence en longitude de Paris et d'Ansbach.

De l'Atlas d'ANDREE je déduis comme longitude d'Ansbach Est de Greenwich .... 10° 34′ 20″
et de la *Connaissance des Temps*: Paris Est de Greenwich
9^m 20^s,9 = 2 20 13 ,5

Différence: Ansbach Est de Paris: .... 8° 14′ 6″,5
= 32^m 56^s,4.

Donc pour rendre comparables les deux tables nommées, il faut d'abord retrancher du moment, donné par DELAMBRE pour une conjonction moyenne, 10 + 1 = 11 jours, ensuite y ajouter, outre 32^m 56^s,4 pour la différence en longitude, la constante donnée par l'auteur dans l'Introduction, et qui, p. e. pour le premier Satellite est égale à + 44^m 16^s,5.

Enfin, s'il est nécessaire, ce qui est généralement le cas, il faut ajouter un nombre de révolutions entières, suffisant pour que la somme devienne positive.

Agissant de cette manière, la comparaison pour la première époque de MARIUS du premier Satellite se calcule ainsi:

		j	h	m	s
DELAMBRE 1709		1	2	59	12,2
— 100 années..........	—	0	14	39	24,8
Réduction au Calendrier Julien......	—	10	0	0	0,0
„ au nombre de jours passés .	—	1	0	0	0,0
Constante.......................	+	0	0	44	16,5
Différence des longitudes...........	+			32	56,4
6 révolutions...................	+	10	14	51	35,7
Première conjonction à Ansbach, Calendrier Julien...............		0	4	28	36,0

Dans les tables de MARIUS on trouve:

	s	°	′
1608................	10	20	35
0 jours...........	0	0	0
4 heures..........	1	3	54
28 minutes.........		3	57
36 secondes.........			5
Distance de l'apogée moyen:........	11	28	31
ou	—	1	29 = — 1°,48.

au lieu de zéro d'après DELAMBRE.

Pour les autres Satellites on trouve de la même manière [1]) + 11°,45, — 22°,37 et + 1°,79.

Les révolutions synodiques des Satellites selon les deux calculateurs nommés n'étant pas égales, le mouvement moyen différait aussi; on trouve qu'en adoptant le mouvement selon DELAMBRE comme exact celui selon MARIUS devançait dans une année Julienne de

+ 3°,96; — 0°,59 1/3; + 5°,35; — 1°,33

de sorte que la table suivante indique l'*erreur* des positions moyennes selon MARIUS

			I	II	III	IV
1609	janvier	0	— 1°,48	+ 11°,45	— 22°,37 [2])	+ 1°,79
1610	„	0 1/4	+ 2 ,48	+ 10 ,86	— 17 ,02	+ 0 ,46
1611	„	0 1/2	+ 6 ,44	+ 10 ,26	— 11 ,67	· 0 ,87
1612	„	0 3/4	+ 10 ,40	+ 9 ,67	— 6 ,32	— 2 ,20
1613	„	0	+ 14 ,36	+ 9 ,08	— 0 ,97	— 3 ,53
1614	„	0 1/4	+ 18 ,32	+ 8 ,48	+ 4 ,38	— 4 ,86

---

[1]) Ou plutôt, en calculant d'abord la première conjonction, selon MARIUS, c'est à dire le moment où la distance de l'apogée moyen devient $0^s\,0°\,0'$; la différence avec DELAMBRE fut ensuite réduite en arc, MARIUS n'allant pas plus loin que des minutes.

[2]) J'ai trouvé dans la première table de MARIUS une faute d'impression, qui n'est pas indiquée dans les errata; l'époque du troisième Satellite pour 1608 doit être $1^s\,27°\,43'$ au lieu de $1^s\,26°\,13'$, comme le montre immédiatement une comparaison avec les nombres suivants dans la même colonne. On pourra encore corriger les erreurs suivantes:

D 4	*f. b.*	lin.	3,	pro	virili,	lege	viribus
E 2	*f. b.*	„	4,	„	*DBB*,	„	*DBE*.
F 1	*f. a.*	„	19,	„	2,	lege	7
„	„ „	„	24,	„	ta	„	tas
„	„ „	„	29,	„	8,	„	13
„	„ *b.*	„	5,	„	56,	„	52
„	„ „	„	20,	„	18,	„	23
„	„ „	„	22,	„	49,	„	9
„	„ „	„	27,	„	15 24,	„	20 42
„	„ „	„	29,	„	11 34,	„	10 54
F 2	*f. a.*	„	6,	„	8,	„	15.

Et dans les errata, la 3me et la dernière correction doivent être biffées. Je remarque encore que les erreurs, données dans notre texte, des mouvements moyens annuels selon MARIUS, ont eté déduites de ses tables, et non de ses périodes de révolution, ce qui donne une petite différence.

Le *Mundus Jovialis* ayant été publié au commencement de 1614, je n'ai pas poussé plus loin cette table. Pour avoir les *corrections* de ces tables, il faut intervertir les signes des *erreurs*.

Pour chaque degré de l'orbite les Satellites emploient les espaces de temps suivants:

I	II	III	IV
$7^m,08$,	$14^m,22$,	$28^m,66$,	$67^m,01$.

Et chaque degré de l'orbite occupe, près de Jupiter, vu du Soleil la valeur angulaire:

$1'',95$,	$3'',10$,	$4'',95$,	$8'',71$.

Il résulte donc qu'en omettant 1609, où il n'y a pas d'observations faites, la plus grande erreur se trouve chez le troisième Satellite, dont la déviation était environ 84″ en 1610. Les autres erreurs demeurent toutes au-dessous d'une minute en arc. En vérité, on ne pourrait pas exiger une plus grande exactitude de tables construites d'après des dessins, faites sans l'aide de mesures micrométriques, et sans l'appui d'éclipses des Satellites. D'ailleurs il faut bien observer que jusqu'ici il n'a pas encore été question des „équations". Marius n'en applique qu'une seule, l'équation parallactique, c'est à dire celle qui résulte de ce que Jupiter est observé non du Soleil mais de la Terre. Mais les deux autres principales équations, qui ont une influence sur les positions des Satellites, sont *a*) l'équation du centre de Jupiter, *b*) la grande inégalité de la même planète, due à l'attraction de Saturne. La première n'a pour maximum que 5°30′ et la seconde que 21′; il est donc démontré qu'en aucune manière le premier Satellite peut avoir eu, en 1610, une erreur de 40° comme le prétend Cassini. Il est vrai que Marius n'applique pas l'équation pour le mouvement de la lumière, qui peut atteindre $\pm\ 8^m\ 18^s$, mais il suit des nombres donnés ci-dessus, que cette équation n'a une influence d'un degré que chez le premier Satellite. D'ailleurs il ne faut pas perdre de vue que cette équation a été trouvée par l'observation des éclipses des Satellites, surtout du premier, et nullement par les dessins des constellations des Satellites avec Jupiter, qui, comme on sait, n'ont été d'aucun service dans la construction des Tables écliptiques de Delambre. Même Cassini se plaint qu'il ne lui a pas été possible d'accorder ses propres observations, faites pendant 40 années, avec celles de Galilée. (Divers ouvrages d'Astronomie par M. Cassini, p. 434).

NOTE II.

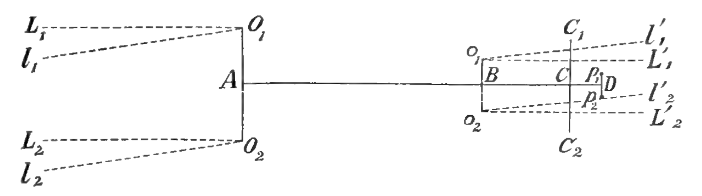
Sur le champ de la lunette hollandaise et la méthode micrométrique, proposée par Galilée.

PAR

J. Bosscha.

Pour examiner la méthode que Galilée, dans le *Sidereus Nuncius*, recommande pour l'évaluation, en valeur angulaire, des dimensions des objets vus dans la lunette, il faut connaître la relation qui existe entre la valeur angulaire du champ de la lunette hollandaise et l'ouverture de l'objectif [1]).

Soient $O_1 O_2$ le diamètre de l'objectif, $C_1 C_2$ celui de l'oculaire, $p_1 p_2$ celui de la pupille de l'œil de l'observateur ou, plus rigoureusement,



de l'image de cette pupille, formée par l'humeur aqueuse et la cornée. Posons $O_1 O_2 = D$, $p_1 p_2 = p$, AC, la longueur de la lunette $= d$ et le grossissement angulaire $= G$. Nous supposons que la lunette est ajustée pour la vision distincte d'objets infiniment éloignés, regardés par un œil emmétrope. Dans ces conditions, la distance focale étant infinie, les quatre constantes qui déterminent le système optique de la lunette [2]) sont

$$c = G, \qquad p = 0, \qquad r = d, \qquad s = {}^1/G,$$

---

[1]) Voici en quels termes Galilée explique sa méthode: „Si, devant la lunette „nous appliquons des écrans à ouvertures quelques unes plus grandes, quelques „unes plus petites, en superposant tantôt l'une, tantôt l'autre selon qu'il en est „besoin, nous obtiendrons à notre gré des angles de plus ou de moins de minutes, „au moyen desquels nous pourrons mesurer les intervalles des étoiles distantes „de quelques minutes, à une ou deux minutes près.

[2]) Voir, entre autres, ces *Archives*, 1e Série, T. XXIX, p. 394, *Wiedemann's Annalen*, *Beiblätter* IV, p. 457.

parce que dans un système de deux lentilles, dont on néglige l'épaisseur, la constante r est égale à leur distance.

Un faisceau cylindrique $L_1 O_1$ $L_2 O_2$ de rayons parallèles à l'axe sortira de l'instrument comme un faisceau cylindrique parallèle à l'axe $o_1 L'_1$ $o_2 L'_2$; la directrice $o_1 o_2$ de ce cylindre est l'image que l'instrument forme du bord de l'objectif, et qui, en optique, porte le nom d'*anneau oculaire.* Le diamètre o de cet anneau a pour valeur:

$$o = \frac{D}{G}.$$

Il est situé à une distance de l'oculaire $= - \frac{r}{c} = - \frac{d}{G}$, comptée positivement lorsque l'image de l'objectif se trouve en dehors et en arrière de l'instrument. Comme dans la lunette hollandaise le grossissement G est positif, l'anneau oculaire se trouve dans l'intérieur de l'instrument en $o_1 o_2$, de manière que $BC = \frac{d}{G}$.

Dans les binocles ordinaires, à grande ouverture et faible grossissement, le cylindre $o_1 L_1$ $o_2 L_2$ de rayons émergents enveloppera complètement l'image $p_1 p_2$ de la pupille, de sorte qu'une partie seulement de la lumière qui entre dans l'instrument peut pénétrer dans l'œil. Au contraire, dans les instruments à fort grossissement, tels que ceux dont se servaient GALILÉE, MARIUS et les astronomes de leur temps, et dont on limitait l'ouverture pour ne pas trop troubler les images, le cylindre émergent peut être plus mince que l'ouverture de la pupille. Le premier de ces deux cas a été représenté dans la figure.

Si le faisceau de rayons incidents, comme $l_1 O_1$ $l_2 O_2$, fait avec l'axe l'angle z, le cylindre émergent sortira sous un angle Gz avec l'axe. Ce dernier angle peut atteindre une valeur $p_2 o_2 L'_2$, telle que le bord inférieur du cylindre émergent passe par p_2. Dès que cette valeur est dépassée la partie inférieure de la pupille ne recevra plus de lumière. L'obscurcissement de la pupille croîtra avec l'angle Gz jusqu'à ce que, le rayon inférieur du cylindre émergent étant arrivé en $o_2 p_1$, aucune lumière n'entre plus dans la pupille. C'est cette position qui limite complètement le champ de la lunette On peut donc distinguer dans la lunette hollandaise deux champs, 1°. celui qui comprend les objets qui sont illuminés par toute la lumière qui peut entrer par la pupille et que nous

nommerons *le champ à clarté maximum* et 2°. *le champ à clarté variable* qui comprend, outre le premier, une zone annulaire où les images ne sont formées que par la lumière admise par une partie de la pupille, d'autant plus petite que l'image de l'objet se trouve plus près du bord du champ. Dans un binocle on peut s'en rendre compte en remarquant que le champ n'est pas nettement défini. Si l'on dirige l'instrument vers une surface uniformément éclairée, on aperçoit vers le bord du champ un anneau qui s'obscurcit vers la limite extrême du champ. Il n'est pas possible de déterminer exactement le bord intérieur de cet anneau. Lorsque l'observateur doit mesurer le champ, il choisira pour limite un point intermédiaire entre les deux bords de l'anneau et qui, lorsque celui-ci n'a qu'une faible largeur, ne s'éloignera pas beaucoup du milieu entre la limite du champ à clarté maximum et du champ à clarté variable.

Ce qui précède s'applique exclusivement à une position déterminée de la pupille ou de son image. Ordinairement l'ouverture de l'oculaire de la lunette excède sensiblement celle de la pupille, on peut donc promener l'œil sur la surface de l'oculaire de manière à explorer successivement divers champs. Toutefois à chaque position de l'œil correspondent un champ à clarté maximum et un champ à clarté variable d'étendues constantes.

On voit facilement que les positions extrêmes du cylindre de rayons émergents, déterminées par les directions $o_2\,p_2$ et $o_1\,p_1$ embrassent un angle

$$G\alpha = \frac{o_1\,o_2 - p_1\,p_2}{BD}.$$

En désignant par a la distance de l'image de la pupille à l'oculaire on aura :

$$G\alpha = \frac{\dfrac{D}{G} - p}{\dfrac{d}{G} + a} = \frac{D - Gp}{d + aG}.$$

La valeur angulaire du champ à clarté maximum est donc :

$$\alpha = \frac{D - Gp}{dG + aG^2}.$$

Pour le champ à clarté variable, compris entre les directions extrêmes $o_2 p_1$ et $o_1 p_2$, on aura de même

$$G\beta = \frac{o_1 o_2 + p_1 p_2}{BD},$$

d'où

$$\beta = \frac{D + Gp}{dG + aG^2}.$$

Lorsque dans les instruments à faible ouverture et fort grossissement le diamètre de l'anneau oculaire est moindre que le diamètre de l'image de la pupille, ces expressions deviennent

$$\alpha' = \frac{Gp - D}{dG + aG^2},$$

$$\beta' = \frac{Gp + D}{dG + aG^2}.$$

Si, comme nous l'avons remarqué tantôt, l'observateur estime l'étendue du champ en adoptant comme limite un point intermédiaire entre les bords de l'anneau diffus qui entoure le champ à clarté maximum, son évaluation donnera une valeur γ peu différente de la moyenne de α' et de β'; dans le dernier cas, on aura, indépendamment de la valeur de D:

$$\gamma = \frac{Gp}{dG + aG^2} = \frac{p}{d + aG}.$$

Le Conservatoire des Arts et Métiers à Paris possède un modèle d'une lunette de GALILÉE, construit d'après un dessin envoyé de Florence. Ce dessin dont je dois une copie à l'obligeance de M. G. TRESCA, ingénieur du Conservatoire, porte l'inscription: „*Cannocchiale adoprato da Galileo l'anno* 1610 *per le osservazioni descritte nelle Sidereus Nuncius. Distanze focale piedi Par.* 3 *poll* 10 *pari a met.* 1,245. (*Scala naturale*). A gauche se trouve représenté l'objectif vu de face avec l'inscription: *Prospetto del' obbiettivo del* 1° *Cannocchiale*, à droite l'oculaire avec l'inscription: *Prospetto del' oculare del* 1° *Cannocchiale*. Un deuxième dessin porte l'inscription: *Secondo Cannocchiale di Galileo regalatogli dal Granduca* (*Scala naturale*); on y a également joint l'objectif et l'oculaire vus de face.

Des deux lunettes la première doit être celle dont parle GALILÉE dans le *Nuncius* comme ayant un grossissement de 30 fois. La longueur représentée dans le dessin est de 1245 mm., la même qui se trouve désignée comme distance focale dans l'inscription.

Quant à la seconde, nous présumons une erreur dans l'inscription. On sait que GALILÉE a offert une lunette au Grand-duc de Toscane, mais non pas inversement.

Nous empruntons au dessin de la première les mesures suivantes: le diamètre de l'objectif est de 53,5 millimètres, mais un diaphragme appliqué contre la face postérieure rétrécit l'ouverture à 20,5. L'oculaire a un diamètre de 25 millimètres, il est entouré d'un tube de bois dont l'ouverture de 15,5 oblige de tenir l'œil éloigné au moins de 10 millimètres de l'oculaire. L'anneau oculaire est donc de $\frac{20,5}{30} = 0,683$ millimètres, sensiblement inférieur au diamètre de l'image de la pupille qui ne peut guère avoir été moins de 2 millimètres. En la posant égale à 3,5 mm., le champ à clarté maximum a donc été

$$\alpha' = \frac{3,50.30 - 20,5}{1245.30 + 10.900} = 6'16'',$$

celui à clarté variable

$$\beta' = \frac{3,50.30 + 20,5}{1245.30 + 10.900} = 9'18'',$$

en moyenne

$$\gamma' = 7'\,47'' = 467'',$$

ce qui s'accorde bien avec les „minuta quaedam'' dont parle GALILÉE.

En diminuant de moitié l'ouverture de l'objectif on trouverait:

$$\alpha' = 7'\,2'', \qquad \beta' = 8'\,33'',$$

et la moyenne, comme précédemment:

$$\gamma = 7'\,47'' = 467''.$$

La diminution de l'ouverture agrandit donc le champ à clarté maximum, rétrécit le champ à clarté variable, et ne change rien au champ moyen, comme l'indiquent d'ailleurs les formules.

Il ne faut donc pas s'étonner, lorsque MARIUS dit que la méthode de

Galilée pour mesurer les distances des étoiles en valeur angulaire ne lui a pas réussi. On se demanderait plutôt si Galilée a fait l'essai de la méthode qu'il recommande.

M. J. A. C. Oudemans a fourni les moyens de vérifier les calculs précédents en mesurant au moyen d'un sextant, aussi exactement que possible, la valeur angulaire d'objets qui couvraient complètement le champ d'une lunette hollandaise. Il a l'avantage d'avoir à Utrecht pour voisin M. J. A. Koch, médecin en retraite, qui occupe ses loisirs à construire des instruments d'optique et a acquis dans cet art une grande habileté. Il a suffi de lui exprimer le désir de pouvoir essayer des lunettes hollandaises, comme celles dont se servaient Galilée en Marius, pour les obtenir de son obligeance dans deux ou trois jours. M. Oudemans en a essayé trois, dont les objectifs avaient des distances focales de 65, 86 et 125 centimètres: l'oculaire était le même pour les trois instruments, savoir de 2,08 centimètres; on en déduit les valeurs suivantes:

Grossissement	G	31	41,3	60
distance des verres	d	629,2	839,2	1229,2 mm.

L'observateur tenait l'œil fixé aussi près que possible de l'oculaire. Mais, comme la distance de l'image de la pupille à la cornée est de 2,5 millimètres, on ne peut guère évaluer à moins de 3 millimètres la distance de l'image de la pupille à l'oculaire. La pupille de l'observateur (M. Oudemans) est remarquablement étroite et d'après lui n'atteint pas tout à fait 2 millimètres. C'est pourquoi nous avons préféré vérifier les observations relatives au champ, en calculant le diamètre p de l'image de la pupille d'après chacun des groupes d'observations, inscrites dans le Tableau de la page suivante. Nous obtenons ainsi:

$$p = 1{,}95 \text{ mm.}$$
$$1{,}90$$
$$2{,}05$$
$$\text{moyenne } 1{,}97.$$

Avec la moyenne nous avons calculé le champ pour chaque observation afin de le comparer à la valeur observée.

Lunette I			Lunette II			Lunette III		
$G = 31$, $d = 629{,}2$			$G = 41{,}3$, $d = 839{,}2$			$G = 60$, $d = 1229{,}2$		
Ouverture	Champ		Ouverture	Champ		Ouverture	Champ	
D	Observé	Calculé	D	Observé	Calculé	D	Observé	Calculé
27 mm.	9′,4	9′,4	30 mm.	6′,8	7′	39	5′,0	4′,8
19	9′,4	9′,4	21	6′,8	7′	23	5′,0	4′,8
11	9′,3	9′,4	14	6′,8	7′	19	5′,0	4′,8
7,5	9′,0	9′,4	7	6′,75	7′			

La concordance des valeurs observées avec celles déduites de la théorie nous semble aussi complète qu'on peut la désirer. Seulement, la première série faite avec le plus faible instrument semble indiquer quelque diminution dans l'étendue du champ, lorsque l'on réduit à près d'un quart l'ouverture de l'objectif. Il en résulterait que M. Oudemans a évalué le bord du champ un peu en dehors du milieu de la zone à clarté variable.

Au contraire, dans les lunettes hollandaises à faible grossissement et à large ouverture, telles que les binocles de théâtre, l'influence de l'ouverture sur l'étendue du champ est sensible, ainsi que le témoignent les mesures suivantes de M. Oudemans, faites avec une lunette d'un grossissement de 2,91 fois et une longueur de 70 millimètres. Dans ces expériences, M. Oudemans avait interposé entre l'œil et l'oculaire un verre positif pour corriger son hypermétropie, de sorte que la distance entre l'image de la pupille et l'oculaire a dû être de plus de 3 millimètres.

Ouverture D	Demi-champ	$\frac{1}{2}\alpha$
15	2°35′	= 0,0451
10	2° 5′	= 0,0364
8	1°45′	= 0,0306.

Ces valeurs satisfont à la relation

$$\tfrac{1}{2}\alpha = 0{,}00202\, D + 0{,}01504.$$

Avec $G = 2{,}91$ et $d = 70$, le coefficient 0,00202 donnerait pour a la valeur de 5,47 millimètres. Les mesures d'ailleurs n'ont pas admis une grande exactitude, vu que dans les circonstances données il était difficile de maintenir la pupille dans une position absolument fixe.

NOTE III.

LES DEUX ÉDITIONS DU MUNDUS JOVIALIS

PAR

J. BOSSCHA.

M. G. BERTHOLD, en citant les termes dans lesquels MARIUS montre son indignation d'avoir été décrié comme Calviniste par le père jésuite SCHEINER, renvoie le lecteur au *Mundus Jovialis*, Schlusswort Ad Candidum Lectorem, Blatt G_4, verso.

L'exemplaire du *Mundus Jovialis*, appartenant à la Société hollandaise des Sciences, ne contient pas ce Schlusswort Ad Candidum Lectorem. La feuille G n'a que 6 pages dont la dernière, qui serait G_3 verso, porte les Errata. Il en est de même de l'exemplaire de la Bibliothèque d'Utrecht et de ceux appartenant aux Bibliothèques de Bruxelles et de Bonn.

La circonstance singulière qu'un exemplaire du *Mundus Jovialis* contenait une réfutation d'un passage des *Disquisitiones Mathematicae,*[1]) lesquelles ont paru après le livre de MARIUS, ne se laissait expliquer qu'en admettant, ce qui était inconnu jusqu'ici, qu'il existe deux éditions de ce dernier ouvrage. Pour vérifier cette conjecture je me suis mis en rapport avec le docteur G. BERTHOLD, qui s'est empressé de m'indiquer la source à laquelle il avait emprunté sa citation. C'était l'exemplaire du *Mundus Jovialis* appartenant à la Bibliothèque de Wolfenbüttel. Ce fut par l'obligeance de la direction de cette bibliothèque que j'ai pu constater que celle-ci a, en effet, le privilège de posséder de ce livre déjà rare un exemplaire, différent de ceux des bibliothèques citées plus haut. Il n'est pas difficile d'en reconstruire l'histoire.

L'éditeur du *Mundus Jovialis*, JOHANNES LAUR, était le beau-père de MARIUS. LAUR a sans doute cédé au désir de son gendre de pouvoir

[1]) Notre Mémoire était déjà sous presse, lorsque nous reçumes le volume XII de l'Edizione Nazionale des *Opere di* GALILEO GALILEI. Nous y rencontrons, à la page 137, une lettre de SCHEINER à GALILÉE, ayant accompagné l'envoi des *Disquisitiones Mathematicae.* Notre conjecture que GALILÉE a eu connaissance de ce livre (voir page 150) se change donc en certitude.

répondre à SCHEINER sans délai. Dans ce but, les six pages de la feuille *G* ont été remplacées, dans les exemplaires qui restaient à vendre, par une feuille entière de 8 pages et par deux pages supplémentaires d'une feuille *H*.

MARIUS en a profité en donnant d'abord de nouvelles Tables des Satellites de Jupiter, puis un Avertissement ad Candidum Lectorem, dans lequel il exprime ses sentiments sur les procédés de SCHEINER. Comme les deux dernières pages de la feuille *F* contenaient les deux premières Tables, les exemplaires de l'édition augmentée, comme celui de Wolfenbüttel, donnent en double ces deux Tables: *Epochae Quatuor Planetarum Jovialium in annis completis* et *In mensibus anni communis*, savoir d'après les premiers calculs et d'après les calculs corrigés.

Nous faisons suivre ici la traduction de l'Avertissement au Lecteur.

„Voici, Lecteur bénévole, les Tables des planètes Joviales plus exactes, que je vous avais promis de construire, dans le cas où je remarquerais dans les Tables quelque chose qui eût besoin de correction. Car il faut savoir que même la plus petite erreur, commise depuis le commencement et non remarquée dans l'intervalle de quelques périodes, se manifeste enfin avec le temps, ce qui est arrivé encore avec ces miennes Tables; aussi même actuellement je n'en promets pas une perfection absolue, puisqu'il paraît manquer, dans la théorie des Joviales, encore quelques choses qui ne peuvent être aperçues que par des observations à longs intervalles, à cause de la trop grande distance de la Terre à Jupiter, par laquelle toute l'amplitude du Monde Jovial devient tellement contractée, que les moindres différences ne peuvent pas être aperçues si facilement.

„Est ce pour cela que m'a poursuivi d'injure non méritée SCHEINER, le jésuite d'Ingolstadt, duquel j'avais attendu toute autre chose que ce qu'il vient de vomir contre moi dans ses *Disquisitiones Mathematicae*? Car le $^4/_{14}$ juillet j'eus la visite du très savant PETRUS SAXO HOLSATUS, étudiant de mathématique, venant directement d'Ingolstadt de la part dudit SCHEINER, me disant entre autres que SCHEINER se proposait de publier un livre (qui avait déjà été imprimé l'année précédente [1]) sur

[1]) Ce qui constituerait de la part, soit du messager, soit de SCHEINER lui-même, un mensonge évident, parce que dans le texte du livre de SCHEINER le *Mundus Jovialis* se trouve cité à plusieurs reprises.

quelques nouveautés astronomiques, et me donnant l'espoir de recevoir bientôt des lettres de lui, dans lesquelles il traiterait avec moi amicalement d'une affaire pareille en matière astronomique. Cette proposition me plaisait en effet; et tandis que j'attends ces lettres, voilà qu'on m'envoie le $^{3}{}_{13}$ août de Nuremberg le traité dont HOLSATUS auparavant m'avait fait mention.

„Tandis que je le parcours avidement, je trouve, au lieu d'amitié uranique, des calomnies, des dénigrements et plusieurs autres choses ignominieuses contre moi, qui n'avais mérité de sa part rien de tel, et émises le plus faussement, de sorte que je ne pouvais m'étonner assez. Et même, ce qui est bien le plus abject, il allègue contre moi en choses astronomiques ma religion, me nommant, en manière d'opprobre, un Calviniste, ce que je ne fus jamais; c'est à tel point que l'orgueil, la jalousie, la présomption et la haine religieuse l'ont fait aberrer. Je ne veux pas répondre à des calomnies tellement frivoles afin de ne pas irriter de plus en plus des frelons, déjà irrités sans que j'en aie donné la moindre occasion.

„Que mon *Mundus Jovialis* réponde, qui bien loin de chanceler par l'effet de telles calomnies s'en trouve plutôt raffermi. En effet, ce qu'il contient de principal reste encore intact et ne sera jamais détruit par les efforts de SCHEINER, tant qu'il ne produit des raisons plus solides. Mais au moins j'ajoute ceci, et l'affirme sous serment, que, en dehors du *Sidereus Nuncius*, je ne possède rien et même n'ai lu rien de GALILÉE. Et même je n'ai jusqu'ici pu me procurer le livre d'APELLES [1]); je ne

---

[1]) Les *Tres Epistolae De Macvlis Solaribvs, Scriptae ad Marcvm Velservm. Avgvstae Vind. II. Virvm Praefect. Cum observationum iconismis. Avgvstae Vindelicorvm, Ad insigne pinus. Cum Privilegio Caes. perpet. Anno M.DC.XII. Non. Ian.* Les trois lettres sont datées du 12 novembre 1611, du 19 et du 26 décembre suivants.

Cette publication de SCHEINER fut suivie d'une autre sur le même sujet, intitulée: *De Macvlis Solarib. et stellis circa Iovem errantibus, accvratior Disqvisitio ad Marcvm Velservm Avgvstae Vind. II. Virvm Perscripta. Interiectis observationum delineationibus. Avgvstae Vindelicorvm Ad insigne pinus. Anno M.DC.XII. Idib. Septembr.* Cet ouvrage est divisé en trois parties, portant les dates: la première, du 16 janvier 1612, la deuxième du 14 avril 1612, la troisième du 25 juillet 1612. Dans cette dernière SCHEINER s'approprie le procédé de JOH. FABRICIUS pour observer les taches solaires sans lunette, qui consiste à recevoir sur un écran l'image formée par les rayons passant par une ouverture étroite.

Les *Tres Epistolae* de SCHEINER, écrivant sous le nom d'APELLES latens post

sais comment cela est arrivé, parce que je l'ai recherché avec la plus grande diligence à Nuremberg. Les premiers inventeurs et observateurs des taches solaires furent les deux FABRICIUS, père et fils, mais comme ils sont estimés hérétiques, leurs noms sont supprimés. Ce que d'ailleurs SCHEINER vend entre autres choses comme nouveau, savoir que le soleil se couche et se lève sous forme ovale, qu'il sache que cela m'a été connu depuis 1596, et cependant la chose n'a pas lieu tout à fait comme il le dit. Car la moitié supérieure est à très peu près sphérique, mais l'inférieure comprimée, ce qui arrive de ce que le bord inférieur est sujet à une réfraction plus grande. Il écrit ensuite que la troisième étoile de Jupiter est éloignée de 10 demi-diamètres du centre de Jupiter, le quatrième de 20, de sorte que, si le troisième et le quatrième se trouvent du même côté dans leur plus grande élongation, alors le troisième sera précisément au milieu entre le quatrième et le centre de Jupiter, ce qui est tellement faux que l'on aurait honte de le contredire; et qu'il ne s'agit pas ici d'une méprise, c'est ce qui paraît par la figure ajoutée qui fait voir la même chose. Mais toutes les observations depuis 1609 jusqu'ici sont contraires à cette opinion.

„Ce qu'il note au sujet du mode d'observer les restitutions périodiques, que l'on devrait faire d'abord près de Jupiter où la conjonction des Satellites arrive fréquemment, est puéril; en théorie il parle bien, mais nullement au point de vue pratique. J'ai inventé en 1611 la manière d'observer la couleur des étoiles. Comme aussi la même année le $^{3}/_{13}$ d'octobre j'ai imaginé la manière d'observer avec le tube les taches solaires dans le soleil même, sans aucun détriment des yeux, [1]) de même encore que ceci: que les taches solaires ne passent pas sur le disque du soleil dans la direction de l'Ecliptique mais font un angle avec elles, comme aussi je l'ai montré au dit HOLSATUS par une figure dessinée le $^{17}/_{27}$ de novembre de l'an 1611, qu'il a examinée avec admiration en ajoutant que cela lui avait été confié en secret par SCHEINER.[2]) Où sont

tabulam" furent envoyées par VELSER à GALILÉE le 6 janvier 1612. GALILÉE répondit par la première de ses Lettres solaires datées du 4 mars, dans laquelle il prétendit avoir observé les taches il y avait 18 mois. La deuxième Lettre solaire, accompagnée de son Traité sur „les choses qui nagent sur l'eau" etc. qui venait d'être imprimé, fut envoyée à VELSER le 14 août 1612. Dans les deux Lettres GALILÉE critique APELLES. La troisième Lettre Solaire, écrite après que GALILÉE eut eu connaissance de *l'Accuratior Disquisitio*, est datée du 1er décembre 1612.

[1]) En projetant sur un écran l'image formée par la lunette.

[2]) Dans l'*Accuratior Disquisitio*, de 1612, p. 18, au contraire, en parlant

l'étoile monstrueuse d'Andromède, où les observations, faites pendant le jour de Jupiter, Mars et le cœur du Lion et plusieurs autres choses encore, qui ont été inventées et observées par moi? Que si les mêmes choses ont été aperçues par d'autres, j'applaudis, pourvu qu'on ne m'accuse pas faussement de les avoir dérobées à d'autres, ce que je veux fuir aussi loin que possible. En effet, les astronomes un peu diligents s'appliquent actuellement, à l'envi les uns des autres, à ces nouveaux phénomènes.

„Mais vous, Amateur bénévole de mes travaux, pour autant qu'ils témoignent heureusement du génie allemand, jugez en plus sincèrement et portez vous bien."

Selon un calcul de M. OUDEMANS, MARIUS dans ses nouvelles Tables adopte pour les périodes synodiques des Satellites de Jupiter les valeurs suivantes:

I	1^d	18^h	28^m	33^s
II	3	13	18	5
III	7	3	57	9
IV	16	18	2	52

Ses erreurs (voir page 156) deviennent ainsi:

I	-0^m	3^s	au lieu de	-0^m	6^s
II	+0	11		+0	6
III	−2	27		−3	2
IV	−2	15		+4	8

On voit que les périodes des deux derniers se sont encore sensiblement améliorées.

Le livre de Wolfenbüttel n'est venu entre nos mains que lorsque notre Mémoire était déjà prêt à être mis sous presse. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'y rien changer. L'énergique protestation de MARIUS contre les indignes procédés de son détracteur ne peut, selon nous, que confirmer les conclusions auxquelles nous avait conduits l'analyse de son ouvrage.

des taches, SCHEINER dit: „Motus omnium videtur esse, parallelus eclipticae, „de quo tamen sententiam tanquam certissimam nondum tulerim." Dans les *Disquisitiones Mathematicae* de 1614, SCHEINER n'en dit plus rien.

NOTE IV.

Calcul des écarts en latitude des Satellites de Jupiter à l'époque des observations de Marius.

PAR

J. A. C. Oudemans.

Le Tableau suivant fait connaître la position des plans des orbites des Satellites de Jupiter par rapport au plan de l'orbite de Jupiter lors du commencement et de la fin des Observations de Marius.

	1610,0		1614,0	
Satellites	Longitude du nœud ascendant	Inclinaison	Longitude du nœud ascendant	Inclinaison
I	311° 25′ 15″	3° 3′ 56″	311° 28′ 35″	3° 3′ 56″
II	316 24 41	3 26 24	310 19 20	3 31 48
III	309 13 1	2 50 42	309 48 11	2 49 37
IV	315 37 0	2 46 50	315 32 41	2 47 23
Ecliptique	276 28 46	1 19 29	276 31 13	1 19 28

Les formules, qui ont servi pour calculer le Tableau de la page 151, sont les suivantes:

Soit R le rayon vecteur de la Terre, (valeur moyenne 1,0000,)
r „ „ „ . „ Jupiter, („ „ 5,2028,)

λ la longitude et β la latitude héliocentrique de Jupiter,

Δ la distance de la Terre à Jupiter,

☊ la longitude du nœud ascendant de l'orbite de Jupiter sur l'écliptique,

I l'inclinaison de cet orbite sur l'écliptique,

$☊_{IV}$ la longitude du nœud ascendant du plan de l'orbite du quatrième Satellite sur le plan de l'orbite de Jupiter,

I_{IV} l'inclinaison du plan de l'orbite du quatrième Satellite sur le plan de l'orbite de Jupiter;

alors nous avons:

$$a = -\frac{R}{\Delta} \sin I \sin(\lambda - \Omega) \frac{5{,}2028}{\Delta} 498{,}''87 = -\frac{R}{\Delta^2}(1{,}7783) \sin(\lambda - \Omega)$$

$$b = +\frac{5{,}2028}{\Delta}.498{,}''87 \sin(\lambda - \Omega_{IV}) \sin I_{IV} =$$

$$+ (3{,}4142).\frac{1}{\Delta} \sin(\lambda - \Omega_{IV}) \sin I_{IV}.$$

$$d = -\frac{5{,}2028}{\Delta^2}.498{,}''87 . r \sin\beta = -(3{,}4142)\frac{r}{\Delta^2} \sin\beta.$$

498,″87 représente le rayon vecteur de l'orbite du quatrième satellite, vu du Soleil, lorsque Jupiter se trouve à la distance moyenne de cet astre, savoir 5,2028. Les nombres entre parenthèses sont des logarithmes.

La révolution sidérale moyenne de Jupiter étant = 4332, 588 jours et celle de la Terre = 365,25637 jours, on en déduit que la révolution synodique moyenne de Jupiter est égale à 398,88407 jours. Par une division continuée l'on trouve, de la manière connue, entre ce dernier nombre et le nombre de jours dans une année tropique moyenne, 365,2422, les nombres de proportion 1, 10, 1, 6... et par là que 76 révolutions synodiques de Jupiter s'accomplissent à peu près dans 83 années tropiques. En effet:

76 × 398,88407	=	30315,1893 jours
83 × 365,2422	=	30315,1026 „
Différence..		0,0867 jours.

Si nous ajoutons 3 × 83 ans = 249 ans à 1608, 1609, 1610, etc., nous aurons 1857, 1858, 1859, etc. et, en effet, les oppositions de Jupiter dans la première série tombent, à un jour près, aux mêmes jours que dans les années de la seconde série. C'est pourquoi, pour calculer les nombres de la Table p. 151, indiquant la déviation du satellite IV dans les oppositions de la planète, il n'était pas nécessaire d'employer les tables de Jupiter de Bouvard ou Leverrier pour calculer les longitudes, latitudes et rayons vecteurs, correspondant à *toutes* ces oppositions; nous l'avons fait pour calculer le moment de l'opposition du 7 décembre 1608; en 1857 l'opposition avait lieu le 8 décembre à $8^h\,19^m$ t. m. de Paris, plus tard de $18^h\,31^m$ seulement qu'en 1609. Donc pour les années suivantes il suffisait de consulter les annuaires astronomiques de 1857, 1858, 1859, etc., et d'y emprunter les éléments nécessaires pour le calcul.

NOTE V.

Sur une prétendue observation d'une éclipse d'un Satellite de Jupiter, faite par Galilée le 12 janvier 1609.

PAR

J. A. C. Oudemans.

Quoiqu'il soit certain que Galilée, pendant ses premières observations, n'a pas eu conscience d'observer, en dehors des occultations des Satellites, des éclipses causées par l'ombre de Jupiter, et que probablement l'idée ne lui en soit venue que plus tard, on rencontre dans le *Vademecum de l'astronome* (1882) de Houzeau l'assertion suivante:

„Dès le 12 janvier 1610, cinq jours seulement après la découverte des Satellites, Galilée observa la première éclipse d'un de ces petits corps. (Galileus, *Sydereus Nuncius* 1610; edit. 8°. Francofurti, 1611, p. 18. Reproduit *Galilei Opere* edit. Milano IV, 1810, 336; edit. Firenze III, 1843, 79; V, 1846, 43). C'était une émersion du Satellite II.''

Dans le *Sidereus Nuncius* on lit ce qui suit: „Die igitur duodecima „(Januarii), hora sequentis noctis prima, hac ratione disposita Sidera „vidi.

Ori. ✳ ✳☉ ✳ *Occ.*

„erat orientalior Stella occidentaliori maior, ambae tamen valde conspi- „cuae ac splendidae; utraque distabat a Iove scrupulis primis duobus; „tertia quoque Stellula apparere coepit hora tertia, prius minime con- „specta, quae ex parte orientali Iovem fere tangebat, eratque admodum „exigua. Omnes fuerunt in eadem recta et secundum Eclipticae longi- „tudinem coordinatae.''

Dans le manuscrit original, dont l'*Edizione Nazionale* donne le facsimile, l'étoile orientale proche de Jupiter manque. Enfin, dans le journal original des observations tenu en italien par Galilée et dont une page a été reproduite en facsimile comme Document XXIII dans l'ouvrage, cité dans notre texte, page 146 note 1, l'observation de cette soirée se trouve décrite dans les termes suivants:

„Adi 12 si vedde in tale costitutione (ici suit dans le texte un dessin montrant Jupiter avec trois satellites, comme dans la figure précédente) „era stella occidentale poco minor della orientale, et Giove era in mezo „lontano de l'una et dall'altra quasi il suo diametro incirca: et forse „era una terza piccolissima et vicinissima à ♃ verso oriente; anzi pur „vi era veramente havendo io con più diligenza osservato, et essendo „più imbrunita la notte."

De cette dernière description il résulte clairement, que l'apparition de la petite étoile orientale n'a pas été soudaine, comme lorsqu'elle sort de l'ombre de Jupiter, mais que plutôt une observation plus attentive et une obscurité croissante du ciel ont permis d'acquérir la certitude qu'une faible étoile d'apparence encore douteuse était bien réellement présente.

Selon mon calcul, en appliquant aux Tables de Marius les corrections données dans la Note I, les distances angulaires des Satellites à leurs apogées furent à $17^h\,31^m$ du 2 janvier 1610, calendrier Julien, temps civil à Ansbach, correspondant à une heure après le coucher du Soleil, le 12 janvier 1610 à Padoue,

I	II	III	IV
$1^s\,16°\,28'$,	$9^s\,12°\,24'$,	$5^s\,3°\,25'$,	$5^s\,25°\,50'$.

Les élongations furent les suivantes:

$+\,2'\,10''$,	$-\,4'52'',5$,	$+\,3'\,35''$,	$+\,0'\,56''$.

Le système des Satellites présentait donc, lors de l'observation de Galilée, la configuration suivante:

*	*	*	☉	*
III	I	IV		II

Il ne pouvait donc être question d'une éclipse du Satellite II. Au lieu

de se cacher dans l'ombre de Jupiter, comme le veut HOUZEAU, il venait de passer sa plus grande élongation occidentale. Quant à III et IV, les distances angulaires de leurs apogées, de 5 signes et quelques degrés, les placent, vus de la Terre, en avant de Jupiter et non derrière. Ils ne pouvaient donc non plus être éclipsés ce soir là. Enfin le Satellite I se trouvait à $1^s\,16°\,28' = 46°\,28'$ de son apogée. tandis que, pour sortir de l'ombre, il aurait dû se trouver à $17°\,8'$ environ. Cette sortie doit donc avoir eu lieu $3^1/_2$ heures avant l'observation, c'est à dire $2^1/_2$ heures avant le coucher du Soleil. Elle ne peut pas avoir été observée par GALILÉE.

La comparaison de la configuration donnée par GALILÉE avec celle qui a dû se présenter, montre bien que MARIUS avait raison de dire que les premières observations de GALILÉE étaient peu exactes. Le Satellite II s'éloignait beaucoup plus de la planète que le troisième, et l'un des autres, probablement le Satellite I, n'a pas été vu du tout.

SUR DES MICROBES OLIGONITROPHILES [1])

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Je désigne sous le nom d'„oligonitrophiles" ces microbes qui, dans la libre concurrence avec les autres microbes, se développent dans des milieux nourriciers où l'on n'a pas introduit avec intention des composés azotés, mais d'où l'on n'a pas non plus pris soin d'enlever les dernières traces de ces composés. Ils ont la propriété de fixer, soit seuls, soit en symbiose avec d'autres microbes, l'azote atmosphérique libre, afin de s'en servir comme nourriture.

Ils prêtent à deux séries d'expériences d'accumulation, différentes en principe. On peut notamment les laisser se développer: 1°. A la lumière, aux dépens de l'acide carbonique de l'air, et l'on obtient alors des organismes oligonitrophiles colorés par de la chromophylle. 2°. Dans l'obscurité, en présence de nourriture à carbone, ce qui donne des oligonitrophiles incolores.

J'ai fait des expériences dans les deux conditions; les épreuves à la lumière sont de longue durée et ne sont pas encore terminées. Elles ont cependant déjà fourni un résultat dont je parlerai en premier lieu et qui m'a engagé à continuer l'étude de la question dans divers sens. Je communiquerai ensuite quelques résultats obtenus avec des organismes oligonitrophiles incolores.

1. *Oligonitrophilie chez les Cyanophycées.*

L'expérience a été faite de la manière suivante:

De grands ballons bouchés de telle façon que l'on y pouvait introduire de temps en temps de l'air, privé de toute combinaison azotée par

[1]) Traduit de *Centralblatt f. Bakteriologie* etc., 7, 561, 1901.

un lavage dans l'acide sulfurique concentré, et d'une capacité de 3 litres ou plus, furent remplis pour la moitié environ d'une solution composée de

Eau de conduite ou distillée	100 gr.
K^2HPO^4.	0,2 gr.

sans addition d'aucune autre substance; cette solution fut infectée par 1 à 2 gr. de terreau [1]). Pendant l'hiver j'ai placé ces ballons devant une fenêtre exposée au sud, au printemps et pendant l'été au nord-ouest, par une température ambiante de 16 à 20° C. Il se forme au commencement une pellicule de phosphate de calcium que l'on fait disparaître en secouant les ballons. L'eau de la distribution ne contenant que peu de combinaisons organiques, il ne se produit aucun trouble dû à des microbes incolores. Par contre, au bout de 8 semaines pendant l'hiver et de 4 à 5 semaines pendant l'été, il se développe *une flore caractéristique, formée de plusieurs espèces de Cyanophycées.* Une fois qu'elle a pris naissance, cette flore croît rapidement en donnant au liquide une couleur vert bleuâtre ou vert de gris.

Au commencement les Cyanophycées se développent comme des colonies isolées, fortement adhérentes aux parois du ballon; plus tard il s'en forme des pellicules, une vraie „floraison de l'eau", constituée principalement par des *Anabaena*, notamment *A. catenula.* Les colonies de cette espèce, fixées aux parois, s'étendent rapidement en formant une mince couverture. J'ai trouvé encore un plus grand nombre d'individus d'une espèce vert bleuâtre foncé, voisine de *Nostoc paludosum* ou peut-être même identique avec lui; elle commençait par adhérer au verre et plus tard elle flottait librement dans l'eau. Plus rarement on observe çà et là une masse mucilagineuse bleu verdâtre, reconnue comme *Nostoc sphericum* [2]). Toutes ces espèces appartiennent, comme on voit, aux Cyanophycées immobiles; les Oscillariées mobiles ne se développent pas,

---

[1]) A Delft l'eau de conduite contient par litre 0,42 mg. d'azote et le terreau privé d'eau 0,56 %. Cet azote présent dans le sol y existe toutefois sous une forme qui le rend assimilable pour une très petite partie seulement par les Cyanophycées et les autres microbes. Aussi est-il prouvé que les organismes oligonitrophiles ont la propriété de pouvoir assimiler l'azote libre de l'air, soit tout seuls, soit en symbiose avec certains autres microbes. Je communiquerai plus tard les observations qui s'y rapportent.

[2]) Je n'ai pas pu déterminer toutes les espèces de Cyanophycées obtenues dans mes expériences; il se peut que quelques-unes n'aient pas encore été décrites.

dans ces conditions, d'une part parce que le liquide de culture, bien qu'on n'y eût introduit que 1 à 2 gr. de terreau par litre, contenait cependant trop de matières organiques pour permettre leur développement, et en second lieu parce que ces organismes n'appartiennent pas aux oligonitrophiles, mais ont besoin pour leur croissance de quantités notables de composés azotés.

Dans ces cultures les Chlorophycées, particulièrement *Chlorococcum* et *Chlorella*, ne font pas complètement défaut, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, mais elles sont présentes en si petite quantité que ce n'est que par l'examen microscopique qu'on les découvre. Ce fait est surtout remarquable parce que l'expérience apprend qu'un liquide de culture dont la composition est:

Eau de conduite......	100	gr.
K^2HPO^4...........	0,02	„
NH^4NO^3...........	0,02	„

et qui a été infecté par une trace d'une culture de Cyanophycées obtenue précédemment, se recouvre déjà après 3 ou 4 semaines d'une pellicule verte, essentiellement constituée par le *Chlorococcum infusionum*. Ce n'est que beaucoup plus tard, quand les combinaisons azotées sont consommées, que l'on voit la couleur se foncer parce qu'il commence à se développer des *Anabaena*. Dans ces conditions de culture je n'ai pas obtenu d'autres espèces que ces *Anabaena*, mais il se peut que cela ait tenu à un état fortuit de la matière servant à l'infection.

Quand je n'infectais pas avec du terreau et que je me servais, non de l'eau de la distribution, mais de l'eau puisée au grand canal à Delft, une eau peu différente de celle de la Meuse et assez semblable par conséquent à l'eau fluviale ordinaire, avec cette différence toutefois qu'elle est plus fortement contaminée par des corps organiques, l'allure de l'expérience était autre. Il se forme notamment alors une riche culture de *Diatomées*, qui se dépose sur la paroi du ballon ou reste flottante, mélangée de quelques Chlorophycées des genres *Raphidium*, *Chlorella*, *Chlorococcum* et *Scenedesmus*, sans que la culture perde par là son caractère de Diatomées. Beaucoup plus tard, c'est à dire après 8 à 10 semaines, la couleur de la culture passe du brun au bleu verdâtre, parce que les Cyanophycées commencent alors à se développer, et ce développement continue aussi longtemps qu'il reste une quantité suffisante de phosphate de potassium et des autres nourritures minérales.

Il me semble que l'on peut expliquer comme suit cette expérience frappante: l'eau du canal contient beaucoup plus de substances organiques et surtout plus de composés azotés assimilables que l'eau de la distribution; aussi longtemps que ces substances sont présentes il ne peut se développer que des Diatomées, qui supportent, comme on sait, une grande quantité de substances organiques. Dès que ces substances sont consommées par les microbes, et que les combinaisons azotées ont été transformées en Diatomées, les Cyanophycées oligonitrophiles sont capables de supporter la concurrence et le caractère de la flore est totalement modifié.

L'expérience suivante, bien simple, prouve que réellement les Diatomées peuvent supporter, dans leurs liquides nourriciers, une forte proportion de substances organiques et surtout de composés azotés assimilables, comme des sels d'ammoniaque et du salpètre. Un grand verre cylindrique est rempli à moitié de terreau de jardin et pour l'autre moitié d'eau pure; on agite fortement le tout et la bouillie est placée devant une fenêtre. Au bout de quelques jours ou de quelques semaines, cela dépend de la température et de la saison, on voit se déposer sur le verre, du côté éclairé, une couche brun foncé de Diatomées, formée d'abord par les Diatomées qui sont sorties du terreau en rampant vers la lumière, et se sont ensuite fortement développées par croissance et multiplication. Après quelques mois le dépôt est remplacé plus ou moins complètement par des Chlorophycées, et cela se produit évidemment quand les Diatomées, ainsi que certains autres microbes comme les bactéries, ont consommé la plus grande partie des substances organiques assimilables en les transformant en matières impropres à l'assimilation. Dans ces conditions toutefois les Cyanophycées ne se développent pas encore, parce que la proportion des composés azotés restants est encore beaucoup trop élevée.

Bien que je considère comme certain que, dans mes expériences avec de l'eau de la distribution ou puisée au canal, la flore des Cyanophycées ne se développe que quand la proportion des substances organiques dans le liquide de culture est devenue très faible, je considère cependant cette très faible teneur comme ayant une importance capitale pour la réussite de l'expérience. J'ai pu m'assurer dans tous les cas qu'en l'absence presque complète de substances organiques il se produit des phénomènes tout autres, sans que je puisse toutefois communiquer pour le moment aucun résultat décisif obtenu dans ces conditions.

En principe l'expérience de culture de Cyanophycées ici décrite n'est pas absolument nouvelle; elle a en effet été faite déjà en 1892 par MM. SCHLÖSING fils et LAURENT, mais dans des conditions assez différentes [1]). Ces auteurs ne se sont notamment pas servis de liquides de culture, mais ont opéré sur une couche de sable et dans des conditions beaucoup plus compliquées que les miennes. Le point important, c'est qu'ils ont observé comme moi le développement à la lumière d'une flore de Cyanophycées, quand les combinaisons azotées faisaient complètement défaut et que l'acide carbonique était la seule source de carbone. Ils sont arrivés à ce résultat que ces Cyanophycées assimilent de l'azote libre, en quantités très faibles il est vrai, mais parfaitement mesurables. Leurs expériences ne sont toutefois pas complètement convaincantes, parce que leurs cultures ont certainement contenu beaucoup d'autres microbes encore, comme des bactéries; cependant, eu égard à mes propres expériences, je considère leur opinion comme exacte.

L'oligonitrophilie des Cyanophycées rend compte en quelque sorte des deux observations suivantes: M. GRAEBNER [2]) a constaté qu'un terrain sableux frais, quand il se transforme en tourbière de bruyère, commence par se recouvrir d'une végétation de Cyanophycées, qui penètre jusqu'à quelques mm. au-dessous de la surface. Et M. TREUB, qui a visité l'île de Krakatau trois ans après l'eruption qui la dévasta, a trouvé que les cendres volcaniques portaient une couche de Cyanophycées (mobiles?) parmi lesquelles il cite spécialement *Lingbya verbeekiana* et *L. minutissima* [3]). Si l'on rejette complètement la théorie de la génération spontanée, on pourrait donc se figurer que des germes de Cyanophycées, provenant de l'espace universel, aient été les premiers habitants de la terre, puisque nous ne connaissons pas d'autres organismes capables de former leur substance aux dépens de l'acide carbonique et de l'azote libre de l'air.

Du moment que j'eus compris la condition capitale de la culture des

[1]) Fixation de l'azote libre par les plantes. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, T. VI, p. 832, 1892. Dans leurs cultures les auteurs ont trouvé principalement *Nostoc punctiforme*, *N. minutum* et *Cylindrospermum major*.

[2]) Studien über die norddeutsche Heide. *Botan. Jahrb.*, 20, 1895.

[3]) Notice sur la nouvelle flore de Krakatau, *Ann. d. Jard. Bot. d. Buitenzorg*, 7, 1888.

Cyanophycées, il m'était facile d'obtenir, sur un substratum solide, des cultures pures des formes qui avaient pris naissance dans des milieux liquides. Je me suis servi à cet effet de plaques de silice ou d'agar d'où j'avais extrait, par un lavage prolongé à l'eau, toutes les substances organiques solubles, et qui contenaient environ 0,02 % de K^2HPO^4. Quand j'ensemençais sur ce terrain les cultures en liquides de Cyanophycées, il s'y développait, par une exposition à la lumière devant une fenêtre au nord, en moins de quinze jours les colonies d'*Anabaena* très étendues et fortement ramifiées. Quelque temps après il s'y formait aussi les colonies, plus petites et plus compactes, des autres espèces.

Les plaques doivent être préparées avec beaucoup de soin, car, quand il y reste trop de matières organiques, il ne s'y développe que des bactéries et des *Chlorella* [1]), mais pas de Cyanophycées. C'est pourquoi je n'opère le lavage que quand la plaque a déjà été coulée dans la boîte en verre, notamment de telle manière que la boîte est placée dans une grande cuvette de verre, dans laquelle je laisse circuler jour et nuit de l'eau fraîche de la distribution. Pour introduire le phosphate de potassium dans les plaques, je verse sur ces dernières une solution de ce sel, et j'y laisse séjourner cette solution en la déversant et la renouvelant de temps à autre. Finalement je chauffe quelque peu la plaque au-dessus de la flamme d'un bec de gaz, afin d'éloigner les gouttes d'eau qui y adhèrent et ne conserver pour la semence de Cyanophycées qu'une surface d'agar „sèche".

Les Cyanophycées mobiles, comme les Oscillariées et les espèces voisines, ne croissent pas sur ce terrain de culture; quand on les y transporte, elles meurent même au bout de peu de jours. Pourtant, M. A. VAN DELDEN parvint à obtenir dans mon laboratoire une culture pure d'une pareille espèce mobile, apparentée à l'*Oscillaria* et provenant de l'eau du canal de Delft. Il y réussit en prenant les deux précautions spéciales suivantes: d'abord il fallait extraire de l'agar les substances organiques beaucoup plus complètement que dans le cas précédent, à quoi l'on parvient en se servant d'un courant d'eau distillée pour le lavage; en second lieu il fallait introduire une petite quantité d'un composé nitré; le nitrate d'ammonium fut reconnu comme le mieux approprié.

---

[1]) Les chlorelles, comme beaucoup d'autres Chlorophycées inférieures, supportent sans préjudice, comme je l'ai fait voir antérieurement, une grande proportion de substances organiques.

Un terrain d'agar, préparé de cette façon, est en même temps propre à la culture de plusieurs espèces de *Chlorophycées*, qui pour la plupart sont très sensibles à des traces de substances organiques. Mais revenons au groupe des oligonitrophiles, qui présentent la propriété spécifique de pouvoir vivre presque sans azote en combinaison, puisqu'ils sont capables d'assimiler l'azote libre.

2. *Aérobiose et anaérobiose chez les bactéries oligonitrophiles. Bactéries méso- et polynitrophiles.*

La „culture élective" d'organismes oligonitrophiles, dans des liquides de culture où le sucre fournit le carbone organique, a été effectuée pour la première fois par M. WINOGRADSKY [1]), notamment dans des circonstances où l'anaérobiose était possible, et où il se formait toujours une forme déterminée de ferment butyrique que cet auteur a appelée *Clostridium pasteurianum*. M. WINOGRADSKY se servait de solutions contenant 2 à 4 % de glucose, la quantité nécessaire de nourriture minérale et 2 à 4% de $CaCO^3$, mais dans lesquelles il n'introduisait pas avec intention de composés azotés. Ces solutions remplissaient en partie de grands ballons de verre à fond plat, bouchés de telle façon que l'air y pouvait être renouvelé de temps en temps et remplacé par un air purifié au moyen d'acide sulfurique concentré. A cet effet le bouchon était traversé par deux tubes de verre, dont l'un débouchait à peu près à la surface du liquide, tandis que l'autre s'arrêtait dans le goulot. L'infection s'obtenait au moyen de terreau. Il commençait par se développer une riche flore d'organismes aérobies, ce qui rendait possible dans la suite l'anaérobiose du ferment butyrique oligonitrophile. Il a opéré également avec des cultures pures de cette espèce, en l'absence de l'air et en introduisant de l'azote dans les ballons de culture.

En répétant ces expériences, j'ai observé que la présence de traces de composés azotés est nécessaire pour le développement du ferment butyrique; la même remarque s'applique d'ailleurs aux organismes oligonitrophiles que j'ai découverts, en ce sens que dans des liquides de culture, préparés avec des précautions telles que l'azote combiné y fait complètement défaut, la croissance de ces organismes est très

[1]) Recherches sur l'assimilation de l'azote libre de l'atmosphère par les microbes. *Arch. des Sc. biol. St. Pétersbourg*, T. III, 1895, n°. 4.

faible et s'arrête même bientôt, aussi bien dans les cas d'aérobiose que dans les cas d'anaérobiose dans une atmosphère d'azote.

Les conditions de mes propres expériences différaient de celles dans lesquelles travaillait M. WINOGRADSKY en ceci, que je ne permettais que l'aérobiose ou du moins que je laissais pénétrer l'oxygène en telles quantités que la fermentation butyrique était rendue impossible ou tout au moins considérablement réduite. J'employais d'ailleurs d'autres sources de carbone. Il en est résulté la découverte d'un genre de bactéries oligonitrophiles non encore décrites, appartenant aux aérobies. A ce genre, aisément reconnaissable à la grosseur de ses individus, je donnerai le nom d'*Azotobacter* [1]). J'en ai reconnu jusqu'ici deux espèces différentes. L'une, *A. chroococcum*, est très répandue dans le terreau des jardins comme d'ailleurs dans tous les sols fertiles [2]); l'autre est tout aussi répandue dans l'eau du canal de Delft.

Dans mes expériences je rendais facile l'accès de l'oxygène en recouvrant le fond d'un grand ballon d'ERLENMEYER d'une couche peu profonde du liquide nourricier, dans lequel s'opérait la culture; je renouvelais d'ailleurs l'air à la façon de WINOGRADSKY. Comme le ferment butyrique ne peut pas exister en l'absence complète d'oxygène, mais est un organisme „microaérophile", c. à d. que pour se bien développer il a besoin d'oxygène, d'une faible pression il est vrai (ce que M. WINOGRADSKY n'a pas remarqué), le libre accès de l'air n'est pas à lui seul un préservatif suffisant contre le développement de ce ferment dans les cultures aérobies. C'est pourquoi je me suis servi dans mes expériences de sources de carbone que l'*Azotobacter* assimilait facilement, mais qui n'entrent que difficilement ou même pas du tout en fermentation butyrique. J'ai trouvé comme substances particulière-

[1]) Peut-être le nom de *Parachromatium*, qui indique la parenté de notre microbe avec le genre *Chromatium* de M. WINOGRADSKY, serait-il préférable. Des considérations physiologiques m'avaient d'abord conduit à une tout autre opinion, mais des études ultérieures me portent à croire que cette parenté générique est indubitable. M. ZETTNOW, en examinant mes préparations, avait déjà émis la même opinion.

[2]) Outre le terreau de jardin j'ai encore examiné: le sol d'une prairie, pris à diverses profondeurs, de l'argile d'un champ de froment, du sable des dunes provenant d'un champ de pommes de terre, ainsi que du fumier de feuilles, le tout avec le même résultat. Le sable des bruyères, au contraire, ne contient pas l'*Azotobacter*.

ment bien appropriées: la mannite en solution de 2 à 10%, et les propionates de calcium, de potassium ou de sodium, en solutions de ½%. La fermentation butyrique ne s'opère que difficilement ou lentement dans la mannite, elle ne s'opère pas du tout dans ces propionates. Le saccharose et le glucose se prêtent moins bien à ce genre d'expériences parce que ces sucres, surtout le glucose, se transforment très aisément en acide butyrique en l'absence de combinaisons azotées. Il est vrai qu'une faible fermentation butyrique, du moins en présence de carbonate de calcium, n'est pas fort préjudiciable à mon expérience, parce que les butyrates sont des sources de carbone faciles à assimiler pour le *Chroococcum*.

En tâchant d'obtenir des cultures pures des organismes oligonitrophiles sur substrat solide, j'ai reconnu que les bactéries saprophytes ordinaires, dont les germes foisonnent dans les matériaux d'infection, ne se développent pas, ou presque pas, dans les accumulations, ce qui provient de l'alimentation azotée insuffisante, de sorte que l'on peut qualifier ces bactéries de „polynitrophiles". Certaines autres espèces se comportent de façon intermédiaire au point de vue de l'alimentation azotée, et seront considérées d'un peu plus près au § 4, sous le nom de „mésonitrophiles".

C'est le moment de faire remarquer un autre point encore, par lequel se caractérisent les organismes oligonitrophiles aérobies. Ils ne forment notamment pas de spores, ce qui a pour conséquence que des expériences entreprises avec du terreau chauffé dans l'eau bouillante ne conduisent pas à des cultures de *Chroococcum*. Il en est autrement du ferment butyrique; celui-ci forme des spores qui résistent parfaitement à des températures de 90 à 100° C. Bien que la fermentation butyrique mise en train par de la terre pasteurisée s'effectue plus lentement et moins bien qu'avec de la terre fraîche, on constate cependant en principe les mêmes phénomènes, sauf pour les symbiontes plus ou moins accidentels qui sont bien différents dans les deux cas [1]. Quand je

[1]) De nombreuses expériences nouvelles me font croire que cette dernière assertion, basée sur l'autorité de M. Winogradsky plus que sur ma propre expérience, n'est exacte que quand il y a beaucoup de carbonate de calcium en présence. J'ai reconnu qu'en l'absence de cette substance *l'azote libre n'est fixé que quand le Chroococcum existe dans la masse, mais la quantité d'azote combiné peut même être triplée quand les cultures contiennent en même temps le ferment butyrique ou un de ses congénères.* Mais cette question sera traitée amplement dans un travail ultérieur.

traiterai les organismes mésonitrophiles, je parlerai d'une espèce particulière et intéressante de ce groupe, et qui se présente très souvent après la pasteurisation, quoique pas toujours, comme symbionte des oligonitrophiles proprement dits, savoir le *Granulobacter sphericum*.

3. *Accumulation d'Azotobacter chroococcum du terreau de jardin.*

J'ai obtenu de très riches cultures de la façon suivante, très simple. Un liquide nourricier composé de

Eau de conduite.....	100
Mannite...........	2
K^2HPO^4..........	0,02

est introduit en couche peu profonde dans un ballon d'Erlenmeyer, infecté avec une grande quantité, p. ex. 0,1 à 0,2 gr., de terreau frais, et exposé à une température de 27 à 30° C. Par la présence de K^2HPO^4 la réaction est faiblement alcaline [1]) et il se sépare peu à peu du phosphate de calcium sous forme d'une mince couche superficielle, formée de petits sphérites. Des combinaisons azotées autres que les faibles quantités contenues dans l'eau et la terre font ici complètement défaut, mais ces faibles quantités sont nécessaires pour le succès de l'expérience; sans elles il ne se développe que peu de microbes, comme nous l'avons vu, et ce développement s'arrête bientôt, ce qui s'applique non seulement au *Chroococcum* mais aussi au ferment butyrique. Des quantités quelque peu considérables d'azote combiné sont toutefois préjudiciables. C'est ainsi que l'expérience ne réussit pas quand la solution nutritive contient plus de 10 mg. de KNO^3 par litre, tandis que des quantités plus faibles encore d'autres composés azotés sont déjà suffisantes pour rendre impossible la concurrence du *Chroococcum* avec les nitrophiles. Toutefois, même des quantités bien plus grandes d'azote combiné ne gênent en rien le développement des *cultures pures* de notre bactérie; elles sont même avantageuses pour sa croissance.

Dans les accumulations, le *Clostridium pasteurianum* de M. Winogradsky se comporte de façon un peu différente vis à vis de l'azote combiné. De notables quantités d'azote combiné, introduites avec intention, servent d'abord à la croissance des formes polynitrophiles ordinaires,

[1]) La réaction alcaline est avantageuse pour l'expérience. On peut aussi se servir de KH^2PO^4, mais alors le résultat est incertain.

et la fermentation butyrique commence normalement dès que la diphénylamine et l'acide sulfurique ne permettent plus de déceler des nitrates ou des nitrites, et que l'on ne trouve plus de sels ammoniacaux au moyen du réactif de NESSLER.

Dans la solution nourricière pauvre en azote que nous venons de décrire, il se produit à 30° C., au bout de 2 ou 3 jours, à la surface de la solution une pellicule formée par la remarquable bactérie à grandes cellules: l'*Azotobacter chroococcum*. Cette pellicule superficielle se développe pendant plusieurs jours, semblable à une Mycoderme, et se peuple de diverses espèces de petites bactéries, d'amibes et de monades, et parfois même d'infusoires. Les petites bactéries ont besoin de plus d'azote combiné que le *Chroococcum*, mais moins que les espèces „polynitrophiles" saprophytes ordinaires; on peut donc les appeler „mésonitrophiles". Par leur nombre elles se comportent vis à vis de *Chroococcum* comme les bactéries acétifiantes vis à vis de *Saccharomyces mycoderma* dans une pellicule mycodermique sur de la bière gâtée; leur présence ne se reconnaît qu'au microscope et ne se trahit pas par des caractères visibles de la couche de *Chroococcum*. Par une analyse chimique leur présence ne serait reconnue qu'avec peine. Si l'on fait l'expérience avec du propionate de calcium à 0,5 % comme source de carbone au lieu de mannite, et en infectant avec du terreau, on obtient au bout de 3 à 4 jours des pellicules de notre espèce qui ne laissent voir au microscope que peu d'autres bactéries ou n'en présentent même pas du tout, mais on les découvre toujours par culture sur un substratum solide. Il est remarquable que la présence des organismes mésonitrophiles est avantageuse pour la croissance du *Chroococcum* et que, quand ils font défaut, comme dans les cultures pures, on n'obtient jamais les belles pellicules des accumulations grossières. Mais je reviendrai encore plus loin sur ces faits. Les bactéries saprophytes polynitrophiles ordinaires, comme les fluorescentes, les espèces d'*Aerobacter*, *Proteobacter*, *Saccharobacter* et les bactéries du foin sont rares dans les cultures d'*Azotobacter* et y font souvent complètement défaut, bien qu'elles soient nombreuses dans les matériaux d'infection. Comme les moisissures et les levûres font complètement défaut au commencement, nous avons ici un nouveau cas d'une expérience d'accumulation parfaite, dont j'ai décrit un autre exemple à propos des bactéries de l'urée [1]).

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 28, 1902.

La présence d'amibes dans les pellicules de *Chroococcum* mérite une mention spéciale, parce que ces organismes se nourrissent de préférence de *Chroococcum* et se multiplient avec une telle rapidité qu'ils peuvent causer de grands ravages dans les cultures de cette espèce. On en trouve plusieurs formes qui se développent en abondance sur les terrains solides appropriés aux cultures pures de *Chroococcum*. Ces amibes y forment ces membranes pures que j'ai décrites antérieurement sous le nom de „voile" [1]) et qui sont exemptes de bactéries, de sorte qu'elles peuvent devenir le point de départ pour la culture pure des amibes, qui se laissent facilement isoler des voiles, et se combiner avec d'autres microbes qui leur servent de nourriture. Bref, l'accumulation de *Chroococcum* est une expérience qui en même temps se prête bien à l'étude des amibes.

Mais revenons à notre bactérie elle-même.

Notre expérience d'accumulation n'exige pas nécessairement l'emploi de mannite ou de propionates, mais donne encore de bons résultats, quoique moins certains, avec plusieurs autres combinaisons du carbone. C'est ainsi que j'ai pu remplacer la mannite par du glucose, du lévulose, du lactose, du saccharose et du maltose, et dans tous ces cas j'ai obtenu de riches cultures de *Chroococcum*. Le glucose et le saccharose donnent cependant des pellicules mucilagineuses, qui tombent bientôt au fond. Le glucose et le lévulose donnent aisément lieu à une fermentation butyrique; le saccharose, le maltose et le lactose aussi, quoique moins facilement. Ces espèces de sucres ne peuvent donc être employées comme nourriture qu'en solution dans des couches peu épaisses et bien aérées des liquides nourriciers, pour empêcher plus ou moins complètement cette fermentation due à l'absence de l'air.

La glycérine est moins bien appropriée parce qu'on ne peut s'en servir qu'en faibles concentrations, p. ex. 2 à 3 % tout au plus, et encore la pellicule ne se forme-t-elle que lentement. Cependant les cultures que l'on obtient ainsi finissent par être très pures, et ne contiennent plus alors que très peu d'autres bactéries, mais beaucoup d'amibes. J'ai observé la même chose en employant de l'alcool éthylique qui, en solution à 2 %, se prête bien à la culture de l'*Azotobacter*, mais est également favorable au développement des amibes.

Le *Chroococcum* ne peut pas du tout se nourrir avec le sucre de lait, que le ferment butyrique assimile très bien au contraire.

---

[1]) *Centralbl. f. Bakt.* etc., (1), 19, 257, 1896 et 21, 101, 1897.

Les substances suivantes sont aussi bien assimilables; je les ai rangées d'après le degré d'assimilabilité, en ce sens que les premières substances s'oxydent le plus facilement. Ce sont: les propionates, les butyrates, les lactates, les malates, les succinates, les acétates et les citrates. Les produits de l'oxydation sont de l'anhydride carbonique et de l'eau. Le *Chroococcum* n'attaque ni les tartrates ni les formiates.

On peut conclure de cet aperçu que notre espèce sera capable de se nourrir encore avec beaucoup d'autres sources de carbone que celles que je viens de nommer. Dans tous les cas le pouvoir oxydant de cette bactérie est très développé et peut être comparé le mieux avec celui des bactéries fluorescentes, qui se distinguent toutefois du *Chroococcum* par leur besoin beaucoup plus grand d'azote combiné.

La membrane impure du *Chroococcum*, obtenue sur les milieux nourriciers mentionnés, est constituée au commencement par des bâtonnets très gros et courts (4 μ d'épaisseur sur 5—7 μ de longueur), arrondis aux extrémités et restant parfois groupés en très grands diplocoques [1]). C'est ce que l'on reconnaît à la Fig. 1 de la planche, faite toutefois d'après une culture pure (voir § 5). La plupart des cellules sont en repos, mais quelques exemplaires se meuvent lentement. La paroi cellulaire est constituée par une membrane mucilagineuse d'épaisseur variable, qui est directement visible ou que l'on peut aisément rendre visible, quand le pouvoir réfringent de la paroi diffère trop peu de celui de l'eau pour qu'elle soit nettement accusée, en introduisant dans la préparation une espèce quelconque d'une petite bactérie qui, ne pouvant pénétrer dans la paroi, permet d'en reconnaître le contour comme le laisse voir la Fig. 2. Pour l'explication de cette figure je renvoie d'ailleurs au § 5 où je parle des cultures pures.

Quelques cellules de cultures jeunes (Fig. 1) laissent voir une grande vacuole, très nette, située contre la paroi. Les cellules nourries de mannite forment parfois de la graisse (voir Fig. 4) qui se distribue dans les cellules d'une manière très régulière, comme des gouttelettes d'huile. Avec

---

[1]) En faisant usage de liquides nourriciers où des propionates ou des acétates servaient de source de carbone, j'ai obtenu parfois, dans les accumulations obtenues avec du terreau comme matière infectante, une forme beaucoup plus petite, que je considère toutefois comme une variété d'*A. chroococcum*. J'ai isolé de l'eau du canal une deuxième variété d'*A. chroococcum*, dont les cellules sont beaucoup plus longues.

du saccharose et du glucose il se forme moins de graisse, mais le dépôt de mucus autour de la cellule est beaucoup plus considérable.

A mesure que les cultures deviennent plus âgées la membrane surnageante change de couleur et de structure; elle devient d'abord brune, plus tard même noire, et par suite d'une segmentation répétée des bactéries elles-mêmes il se forme des paquets semblables à des sarcines. Cela ne s'opère toutefois pas toujours avec la même facilité, mais dépend notamment de la source de carbone employée: c'est ainsi qu'avec du sucre la formation directe des sarcines brunes est difficile, tandis qu'elle est aisée au moyen de butyrates et même avec du sucre quand il y a eu précédemment une fermentation butyrique. La Fig. 3 représente l'état brun, obtenu par culture pure sur l'agar au glucose. La substance colorante brune est insoluble dans les dissolvants ordinaires, comme l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone; elle se dissout difficilement dans les alcalis, en subissant une décomposition. Elle diffère complètement de la chromophylle. C'est en raison de cette substance colorante que j'ai choisi le nom spécifique de *chroococcum*.

Ainsi que je l'ai déjà dit, le changement de couleur est accompagné d'un changement notable dans l'apparence microscopique des bactéries. La plupart des individus diminuent en grosseur et leur forme devient plutôt sphérique, de sorte que l'on ne voit plus les bâtonnets gros et courts des états jeunes, mais des microcoques assez petits. Par suite d'une segmentation répétée, les paquets de sarcines peuvent atteindre des dimensions considérables. De pareilles colonies de sarcines se forment souvent, et directement, quand on se sert de liquides nourriciers artificiels constitués par de l'eau distillée aussi pauvre que possible en combinaisons azotées; elles y peuvent former des membranes assez étendues, dont la croissance continue pendant un temps remarquablement long.

L'*A. chroococcum* peut facilement donner naissance, surtout dans les pellicules superficielles des accumulations grossières, à des formes d'involution; ces formes peuvent devenir des cellules géantes, mesurant 10 à 15 μ, et donnant l'impression d'amibes ou de cellules de levûre (Fig. 4).

En parlant des cultures pures, je reviendrai sur la formation intense de mucus, qui se produit quand le liquide contient des quantités insuffisantes de composés azotés et lorsque le sucre sert de source de carbone.

4. *Les bactéries mésonitrophiles.*

J'ai déjà dit qu'à la vérité les bactéries „polynitrophiles" saprophytes ordinaires sont rares dans les cultures des oligonitrophiles, mais qu'il s'y développe assez abondamment des espèces particulières que je qualifie de „mésonitrophiles", eu égard à leur besoin d'azote. L'exemple le mieux connu de ce groupe est le *Bacillus radicicola* des tubercules des papilionacées; mais cette espèce je ne l'ai pas rencontrée avec certitude dans les accumulations des oligonitrophiles [1]). Bien que je n'aie pas encore examiné complètement les espèces mésonitrophiles trouvées dans les accumulations, il n'est cependant pas superflu d'en dire quelques mots.

Ces organismes s'observent aussi bien dans la fermentation butyrique d'après les préceptes de M. WINOGRADSKY que dans mes cultures d'*Azotobacter*; ce sont en partie les mêmes organismes dans les deux expériences. Cependant, dans la plupart des fermentations butyriques j'ai rencontré une espèce intéressante que j'ai trouvée plus rarement dans mes cultures du *Chroococcum* sans fermentation butyrique, et que j'introduirai ici sous le nom de *Granulobacter sphericum.* Ainsi que son nom l'indique, cette forme appartient au genre *Granulobacter* que j'ai créé antérieurement [2]), et auquel appartient aussi le *Clostridium pasteurianum.*

Cette espèce, comme toutes celles de ce genre d'ailleurs, produit des spores qui supportent la pasteurisation; même dans les expériences où l'on se sert de terre pasteurisée comme matière d'infection, on peut donc l'observer aisément, et bien souvent elle constitue dans ce cas la seule impureté qui se développe assez abondamment à côté du ferment butyrique.

Le *G. sphericum* est microaérophile, mais à un degré moindre que le ferment butyrique, et il se rapproche par conséquent du type mésoaérophile auquel appartiennent les spirilles; c'est ce que l'on reconnaît le

[1]) Voir la fin de ce paragraphe.

[2]) Je dois faire remarquer ici que le nom générique de *Granulobacter* s'applique à un genre naturel, c. à d. en relation générique et systématique avec les autres genres, et ne doit pas être considéré comme „morphologique" ainsi que c'est le cas pour le nom *Clostridium*, ou comme „physiologique" ainsi que *Photobacter*.

mieux par le fait qu'on peut le cultiver sur des plaques en plein air, ce qui n'est pas le cas avec le ferment butyrique. Quand la solution nutritive a la composition suivante:

Eau de conduite.....	100
Glucose...........	2
K^2HPO^4..........	0,02
$CaCO^3$............	2

et que l'infection a été faite par du terreau pasteurisé, il se produit, vers 30° C. et en empêchant le trop libre accès de l'air, au bout de 2 ou 3 jours une fermentation caractérisée par l'odeur agréable des alcools éthylique et propylique. Cette fermentation est causée par notre bactérie qui se présente au microscope, en partie comme des clostridiums presque sphériques de 1 à 2 μ de diamètre, avec des spores oblongues excentriquement placées, pour une autre partie comme de petits clostridiums ordinaires dont les spores sont situées aux extrémités et un peu sur le côté. Les spores sont petites, mesurent environ 0,3 à 0,5 μ, et sont placées à l'extrémité la plus grosse dans les clostridiums allongés. Traités avec de l'iode, les clostridiums sphériques aussi bien que les oblongs se colorent en bleu intense.

Il est aisé d'obtenir des cultures pures, en transportant les organismes du liquide nourricier en question sur un terrain solide de même composition, mais sans craie, solidifié par 2 % d'agar.

On voit souvent les colonies de *G. sphericum* s'y développer immédiatement en culture pure, parce que le ferment butyrique ne peut pas se développer sur ce terrain et que les autres microbes aérobies sporogènes n'existaient pas ou qu'en petite quantité seulement dans l'accumulation faite avec des matériaux pasteurisés. L'absence d'autres microbes aérobies dans ces conditions de culture prouve que parmi les organismes sporogènes il n'y en a aucun qui soit oligonitrophile en dehors du ferment butyrique, puisque dans le cas contraire certains d'entre eux se seraient multipliés dans les ballons ouverts.

On obtient le *G. sphericum* tout aussi bien avec de la terre fraîche qu'avec de la terre pasteurisée, du moins dans l'expérience où se produit une fermentation butyrique, mais on ne l'observe pas quand l'aération dans les accumulations est vraiment complète.

Je n'ai pas réussi à faire croître le *G. sphericum*, d'une façon con-

venable du moins, sur les milieux nourriciers solides ordinaires, riches en azote. Sur l'agar imbibé d'eau de la distribution et contenant 2 % de saccharose et du phosphate de potassium, — terrain très favorable à la croissance des cultures isolées, — ne réussissaient que fort peu d'inoculations; au contraire, on voit bientôt la croissance s'arrêter de sorte que cette espèce dégénère rapidement (comme beaucoup d'autres organismes microaérophiles) lorsqu'elle est exposée au libre accès de l'air pendant trop longtemps.

Une deuxième espèce mésonitrophile remarquable, que l'on rencontre souvent en grandes masses dans les accumulations de *Chroococcum* dans des solutions de mannite infectées au moyen de terreau, est un court *Spirillum*, très facile à reconnaître, d'environ 1 μ d'épaisseur et 1 à 2 μ de longueur. La plupart des individus sont remplis de petites gouttes de graisse qui donnent à l'organisme un pouvoir réfringent tellement élevé qu'il semble noir quand la mise au point du microscope est imparfaite. La „figure de respiration" dans la chambre de verre fait voir avec grande netteté l'accumulation „mésoaérophile", sous forme d'une ligne fine assez éloignée du ménisque; quand il y a assez de mannite en présence elle se conserve pendant plusieurs jours. Les seules autres bactéries dont le besoin respiratoire, dans ces conditions d'absence presque absolue de combinaisons azotées, est comparable à celui de ce *Spirillum*, sont le ferment butyrique et ses congénères; mais celles-ci sont beaucoup plus fortement microaérophiles, de sorte que dans la chambre de verre elles produisent une ligne de respiration encore plus rapprochée du centre.

Cette espèce prouve que dans le terreau de jardin existent aussi de vrais spirilles. Sa culture pure sera décrite à une autre occasion.

Je devrais encore parler d'une ou deux autres espèces mésonitrophiles, voisines du *Bacillus radicicola*, mais je ne les ai pas encore suffisamment étudiées. J'ai reconnu que ces espèces favorisent considérablement le développement des oligonitrophiles, de sorte que leur examen ultérieur sera certainement fructueux.

5. *Culture pure d'Azotobacter chroococcum.*

L'isolement d'*A. chroococcum* des membranes surnageantes de nos accumulations s'obtient aisément par le transport sur un terrain de culture dont la composition est la suivante:

Eau distillée........	100
Mannite...........	2
K^2HPO^4..........	0,02
Agar [1]...........	2

Les 2 % d'agar contiennent d'ailleurs une quantité suffisante des autres aliments minéraux nécessaires. Cultivé à 30° C., le *Chroococcum* y donne déjà au bout de 24 heures des colonies semblables à de l'amidon, et contrastant nettement avec les colonies aqueuses, transparentes, des nitrophiles. Il est vrai que ces derniers organismes étaient refoulés par le *Chroococcum* dans les accumulations, mais sur les plaques ils se développent de nouveau, grâce à la présence de composés azotés dans l'agar. Comme toutes les autres espèces cessent de croître au bout de peu de jours, tandis que les colonies de *Chroococcum* continuent à se développer pendant longtemps, et grossissent comme de grandes masses d'un mucus blanc, il est aisé de les reconnaître dans le mélange.

Les cultures pures de *Chroococcum* se développent avec beaucoup de vigueur dans les milieux les plus divers. Je les ai cultivées pendant longtemps sur une gélatine à décoction de feuilles de pois avec 2 % de saccharose, sur de l'agar à 4 % de glucose et sur de la gélatine de viande ordinaire; sur ce dernier milieu il se produit peu ou point de liquéfaction et la croissance n'est que faible.

Dans des milieux nourriciers liquides, la croissance des cultures pures est notablement favorisée par la présence de petites quantités des composés azotés les plus divers. Surtout les nitrates sont bien assimilés, même dans des concentrations de 1 gr. p. litre. C'est ainsi que j'ai obtenu une croissance assez rapide dans

Eau de la distribution ..	100
Mannite.............	2—10
K^2HPO^4.............	0,02
KNO^3...............	0,1

[1]) Ces plaques d'agar abandonnent du liquide après solidification; il est donc nécessaire de les chauffer avec précaution dans les boîtes de verre mêmes, afin que le liquide superflu se condense sur le couvercle et puisse être enlevé. On comprend que le chauffage doit être suffisamment modéré pour qu'il ne se produise pas une nouvelle fusion. On peut obtenir de cette manière une concentration quelconque d'agar.

Les sels d'ammonium ne sont assimilés que difficilement, ce qui n'empêche pas que j'ai observé un développement considérable dans

Eau	100
Glucose	2
K^2HPO^4	0,02
$(NH^4)^2HPO^4$	0,02

L'asparagine agit à peu près comme les sels d'ammonium; la peptone est d'une assimilation difficile.

De même que les accumulations, les cultures pures deviennent d'un brun foncé quand on les conserve pendant quelque temps, surtout quand le glucose sert de source de carbone et qu'une trace de salpètre sert de source d'azote. Il semble toutefois que les cultures pures changent de caractère à un autre point de vue encore; je n'ai en effet jamais pu obtenir ces belles membranes, semblables à des Mycodermes, qui se produisent toujours dans les accumulations. Il se peut toutefois que la formation de ces membranes soit intimement liée à la présence des nombreux autres microbes [1]). Dans tous les cas les cultures pures, transportées sur le terrain solide dont je viens de parler, se reproduisent pendant longtemps sans modification.

Si l'on transporte sur ce terrain, non le *Chroococcum* en culture pure, mais une solution nourricière contenant ce microbe avec un des mésonitrophiles dont il a été question, sa croissance est certainement activée, surtout quand les microbes associés sont ceux dont nous avons parlé à la fin du § 4, voisins du *Bac. radicicola*, le *Granulobacter sphericum* ou le *Spirillum* terricole. Mais quand on choisit le *Bac. radicicola* lui-même pour remplir le même rôle, on peut aussi observer cette favorisation quoique à un moindre dégré. C'est ainsi que dans une couche peu épaisse de la solution nourricière suivante:

Eau de conduite	100
Saccharose	2
K^2HPO^4	0,02

le *Bacillus radicicola* (provenant d'un trèfle blanc) seul ne donnait qu'une croissance médiocre, caractérisée par la formation de mucus; avec l'*Azotobacter* seul j'observais une assez forte croissance de cellules non

---

[1]) On verra dans mon travail ultérieur que cette dernière explication est exacte.

mucilagineuses, qui tombaient au fond du liquide; mais quand les deux microbes étaient réunis, la croissance était très forte et accompagnée d'une formation abondante de mucus. Le même résultat s'obtenait avec un organisme mésonitrophile isolé de l'eau du canal. Mais nous verrons dans mon travail ultérieur que l'analyse quantitative du gain en azote ne s'accorde pas toujours avec l'impression de croissance profuse, que l'on acquiert par la simple inspection des cultures, au microscope ou à l'oeil nu.

J'ai entrepris d'ailleurs plusieurs expériences dans le but d'activer la croissance du *Chroococcum* par symbiose avec des algues inférieures. J'ai mis à profit à cet effet quelques-unes de mes cultures pures de Chlorophycées, comme les *Stichococcus major*, *Chlorella vulgaris*, *Cystococcus humicola* (provenant de *Parmelia parietina*), *Pleurococcus vulgaris*, *Chlorococcum infusionum* et la Cyanophycée *Anabaena catenula*. Ces expériences n'ont toutefois pas encore donné de résultat important.

L'apparence microscopique des cultures pures de *Chroococcum* sur des terrains solides est semblable à celle des membranes des accumulations. Mais comme on est ici plus libre dans le choix des aliments, la concurrence étant exclue, je vais entrer dans quelques détails.

On remarque d'abord une grande différence, suivant que l'on cultive avec une nourriture riche en azote ou en présence de traces seulement d'azote combiné et de beaucoup de carbone organique. Dans le dernier cas, surtout quand un sucre assimilable est disponible, il se produit un épaississement colossal de la membrane cellulaire, sous forme de mucus végétal qui se reconnaît ici très nettement comme substance constitutive de la membrane cellulaire. Pour rendre visible cette paroi mucilagineuse, je me suis servi ou bien de bleu de méthylène, qui colore la paroi et le contenu cellulaire avec une intensité inégale, ou de la même méthode que j'ai appliquée à l'examen des membranes des accumulations encore impures, savoir l'introduction dans la culture d'une espèce de quelque petite bactérie, p. ex. une bactérie du vinaigre, qui laisse nettement voir la couche de mucus parce qu'elle ne peut pas y pénétrer. Dans la Fig. 2 on voit l'image d'après nature du bord d'une colonie de *Chroococcum* dans

Eau distillée	100
Agar	2
Mannite.............	2
K^2HPO^4	0,02,

photographiée en même temps que la bactérie du vinaigre. L'état de développement correspond au commencement de la formation des sarcines, qui peut ici se présenter même dans les vieilles cultures, ce qui fait que dans la figure on voit le protoplasme des cellules du *Chroococcum* comme des sarcines irrégulières. Les parois mucilagineuses des agrégats cellulaires adjacents sont confondues; les petits grains interposés sont les bactéries acétifiantes.

Aussi longtemps que les cultures sur le terrain solide en question sont encore jeunes et croissent rapidement, probablement grâce à la présence de composés azotés facilement assimilables, elles se présentent sous le même aspect que les membranes des accumulations jeunes, ainsi qu'on le voit dans la fig. 1, qui représente une pareille culture pure, très jeune, mais qui aurait tout à fait la même apparence si elle avait été faite d'après une jeune membrane d'une accumulation sur liquide nourricier. De même que ces dernières, les cultures pures changent souvent de couleur, depuis le blanc jusqu'au brun foncé ou noir; les conditions de ces changements de coloration ne sont toutefois pas encore bien connues. La couleur brune s'obtient surtout quand on nourrit avec du glucose et provient exclusivement de vieux paquets de sarcines, dont les parois cellulaires ne sont pas fortement transformées en mucus. Il est probable qu'il se forme ici des états de repos; dans tous les cas ces cultures brunes font songer à certaines formes de *Fumago* et *Dematium*, dont la substance colorante est probablement la même que celle du *Chroococcum*. Même le contenu cellulaire des formes brun-foncé, représenté p. ex. Fig. 3, rappelle tellement les champignons plus élevés que je viens de citer, que la photographie pourrait passer pour celle d'un de ces organismes. Il est d'ailleurs remarquable que bien souvent il se développe quelques-uns de ces champignons quand les expériences d'accumulation de *Chroococcum* échouent, p. ex. parce que les germes de cet organisme manquaient par hasard dans la matière d'infection, ou bien quand par l'emploi de KH^2PO^4 au lieu de K^2HPO^4 la réaction acide contrarie le développement de notre microbe.

La ressemblance des cultures de l'*A. chroococcum* avec certaines Chroococcacées est également très frappant.

La mobilité de cette espèce est toujours restreinte et ce n'est que dans des cultures très jeunes qu'on peut l'observer facilement. Une pareille culture, âgée de 24 heures seulement, sur eau à l'agar avec saccharose et phosphate de potasse, a été représentée Fig. 1. Le nombre des indi-

vidus mobiles dans un champ visuel microscopique ne dépasse peut être pas une dizaine et encore la plupart de ces individus s'arrêtent-ils bientôt. Cette circonstance, jointe à la structure mucilagineuse de la paroi cellulaire, était dans mon laboratoire un obstacle à la coloration des cils, mais M. Zettnow a eu l'obligeance de faire avec mes matériaux, cultivés par lui dans un „bouillon à spirilles", quelques belles préparations qui ont permis de conclure que de beaucoup le plus grand nombre des individus mobiles possèdent un seul cil vibratile polaire. Quelques rares individus en ont certainement plus d'un, placés décidément sur le côté, quoique dans le voisinage du pôle. Les individus non mobiles en sont privés.

Pour les états d'involution, en partie très étranges (Fig. 1), je renvoie à l'explication de la planche.

6. *Azotobacter agilis.*

Cette espèce, que l'on ne trouve pas dans le terreau de jardin, se rencontre dans l'eau du canal de Delft, à côté de l'*Azotobacter chroococcum*, et on peut l'obtenir par l'expérience d'accumulation décrite pour ce dernier. C'est ainsi que j'ai obtenu de belles cultures d'*A. agilis* dans le liquide nourricier suivant:

Eau du canal.......	100
Mannite...........	2
K^2HPO^4..........	0,02,

après exposition en couche peu profonde à une température de 25 à 30° C. L'eau du canal doit être fraîche et non pasteurisée, puisqu'il s'agit de laisser concourir tout son monde microbien, sous des conditions déterminées, avec l'*A. agilis* qui ne forme pas de spores. Bien que l'infection en ce cas ne soit pas produite directement par du terreau, on peut s'attendre cependant à ce que l'*A. chroococcum* se développe en même temps, parce que cette espèce ne fait pas défaut dans l'eau du canal. Aussi cela arrive-t-il réellement de temps en temps et il se peut alors que l'*A. agilis* soit entièrement refoulé. Une des formes du *Chroococcum* que l'on observe souvent dans ces circonstances n'est pas tout à fait identique avec celle que l'on obtient au moyen de terreau, et fut reconnue comme une variété dont les propriétés restent constantes par hérédité dans les cultures pures.

Bien que les cultures pures d'*A. agilis* assimilent le glucose et le lévulose beaucoup plus facilement que la mannite, ce dernier sucre m'a donné de meilleurs résultats que les premiers dans les expériences d'accumulation. Cela provient certainement de la facilité avec laquelle les deux premiers sucres subissent, dans leurs solutions un peu concentrées, une fermentation acide, préjudiciable au développement de l'*A. agilis*. Mais en outre je tiens pour possible qu'une partie de la mannite s'oxyde lentement à l'état de lévulose, sous l'action de bactéries étrangères, surtout des bactéries acétifiantes, qui se rencontrent en grandes quantités dans l'eau du canal à Delft, et que l'influence favorable de la mannite repose au moins en partie sur cette lente transformation, une solution très diluée de lévulose étant certainement favorable pour l'*Agilis*. Eu égard à la teneur très variable de l'eau du canal en combinaisons azotées, on pouvait s'y attendre que les expériences avec l'*A. agilis* présenteraient une marche très irrégulière, différeraient au point de vue de la durée du développement et ne réussiraient pas toujours; c'est en effet ce qui a lieu. Dans la plupart des ballons il se forme néanmoins, après 3 à 7 jours, une membrane d'*A. agilis* d'une pureté plus ou moins parfaite. Comme la formation de mucus dans cette membrane est beaucoup moindre que chez *A. chroococcum*, elle est aussi beaucoup moins cohérente, et dans les préparations microscopiques la plupart des individus d'*A. agilis* sont séparés. Dans des préparations toutes fraîches leur mobilité est très faible, mais au bout de quelques instants ils commencent à se mouvoir, et finalement il se peut que tout soit en mouvement. Vu la grandeur extraordinaire et la transparence parfaite de ces bactéries, on peut obtenir ainsi des images particulièrement belles.

En se servant d'un assez grand nombre d'individus pour les préparations microscopiques, on peut obtenir sous le couvre-objet une „figure de respiration" visible à l'oeil nu [1]). Alors on constate que l'*A. agilis* appartient aux organismes „mésoaérophiles", c. à d. que la plus grande accumulation n'a pas lieu dans le ménisque même, mais nettement à une certaine distance, ce qui veut dire que cet organisme, tout comme les spirilles, recherche une tension médiocre de l'oxygène. Toutefois, comme les spirilles s'accumuleraient encore un peu plus près du centre, il a un besoin d'oxygène un peu plus grand, de sorte que l'on peut dire que l'*A. agilis* se rapproche davantage du type des bactéries

[1]) Voir *Centrabl. f. Bakt.* etc., 14, 827, 1893.

aérophiles. A ce point de vue les cultures pures se comportent de la même façon que les accumulations grossières.

L'*A. agilis* pouvant assimiler, tout comme le *Chroococcum*, un grand nombre de corps organiques, l'expérience d'accumulation pour cette espèce réussit encore avec plusieurs autres substances que les sucres mentionnés. C'est ainsi que j'ai parfois obtenu de bons résultats avec du sucre de canne et d'autres espèces de sucre en solution à 2 %. Dans d'autres cas j'ai obtenu de belles pellicules de l'*A. agilis* avec ½ % de lactate de calcium, ou ½ % d'acétate de calcium. Avec 2 % d'alcool comme source de carbone j'ai également obtenu de riches cultures d'*A. agilis*, mais, avec les sels d'acides organiques que je viens de nommer, leur développement était en retard sur celui dans des solutions de sucre. Avec des propionates et des succinates les résultats étaient moins satisfaisants; il est vrai que ces substances aussi sont énergiquement assimilées, mais alors le développement trop fort d'autres bactéries et aussi des amibes et des monades est gênant, parce que ces derniers organismes se nourrissent de préférence de l'*A. agilis* même.

L'eau du canal de Delft étant riche en substances organiques, il suffit parfois d'ajouter seulement un peu de K^2HPO^4 et de cultiver à 25°—28° pour y développer une mince pellicule d'*A. agilis*. Cela ne réussit toutefois pas toujours et dépend évidemment du rapport variable entre la substance azotée et celle sans azote de l'eau [1]).

Il était à prevoir que, par suite de la grande quantité de substances organiques contenues dans l'eau du canal, les organismes mésonitrophiles et même les polynitrophiles auraient une influence désavantageuse, et que les amibes, les monades et les infusoires contribueraient à donner à l'expérience un caractère beaucoup moins certain qu'à celle décrite au § 3 pour l'*A. chroococcum*.

La culture pure de l'*A. agilis* s'effectue sans difficultés particulières, si l'on prend soin de satisfaire aux conditions de cultures mentionnées. Le terrain solide suivant est p. ex. approprié:

Eau distillée........	100
Agar.............	2
Glucose...........	2
K^2HPO^4..........	0,02.

[1]) L'eau du canal de Delft est renouvelée de temps en temps par de l'eau de la Meuse à Rotterdam. Sa matière organique oxydable correspond à environ 24 milligrammes de permanganate de potasse par litre.

Les autres aliments minéraux nécessaires se rencontrent en quantités suffisantes dans l'agar. Si l'on trace sur ce terrain des traits inoculatoires, provenant de pellicules de l'*A. agilis*, et que l'on cultive à 30° C., on voit déjà au bout de 24 heures de petites colonies qui continuent à croître pendant plusieurs jours. Il est vrai que les organismes mésonitrophiles, surtout une espèce très répandue dans l'eau du canal et qui donne naissance, sur le même terrain de culture, à de grandes colonies aqueuses, sont toujours en avance dans leur croissance et que le nombre des germes de l'*A. agilis* dont se développent des colonies est relativement petit, mais l'image microscopique de cette bactérie est tellement caractéristique qu'on la reconnaît immédiatement dans le chaos des différentes colonies.

Si dans le terrain de culture solide en question on remplace le glucose par $^1/_2$ % de propionate de calcium, et que l'on trace sur la plaque des traits ou stries d'*A. agilis*, on observe au bout de quelques jours, autour des colonies, des champs de diffusion assez étendus d'une substance colorante jaune verdâtre, rappelant celle des bactéries fluorescentes, et ce caractère aussi peut servir à reconnaître notre espèce.

Une fois qu'elle a été obtenue en culture pure, on peut la faire se développer sur les terrains nourriciers les plus divers. Dans un bouillon de viande à la gélatine sans substances étrangères, la croissance n'est que très médiocre et caractérisée par la formation d'alcali et du précipité blanc particulier dans le voisinage du trait inoculatoire, caractéristique pour les bactéries productrices d'alcali. Il ne se produit pas du tout de liquéfaction. Sur ce terrain de culture la mobilité est très grande. Elle est toutefois plus grande encore quand on cultive sur un bouillon de viande à l'agar.

Quand on ajoute du sucre au bouillon de viande à la gélatine, par exemple 2 % de saccharose, il y a une faible formation de mucus, c. à d. que les bactéries se recouvrent, comme l'*A. chroococcum*, d'une paroi cellulaire épaisse, mucilagineuse.

Sur l'agar ou la gélose de commerce au glucose et à phosphate de potasse, mais sans autres aliments, comme sur tout terrain nourricier pauvre en azote, les vieilles cultures pures d'*A. agilis*, conservées dans des tubes à réaction, produisent une substance colorante très diffusible, capable de se diffuser dans l'agar auquel elle donne une coloration violet foncé. Il m'est impossible, pour le moment, de dire quelle est la fonction de ce pigment remarquable, qui par sa couleur ressemble au

pigment non diffusible colorant en rouge-violet le genre *Chromatium* parmi les sulfobactéries.

A. agilis ne forme pas de spores, de sorte que cette bactérie ne résiste pas à la pasteurisation, comme nous l'avons déjà vu.

La coloration des cils a présenté dans mon laboratoire des difficultés telles que je me suis adressé encore une fois à M. le Prof. Zettnow, à Berlin, auquel j'ai envoyé des cultures de l'*A. agilis* pour lui demander son avis. Il a eu l'obligeance de me donner de très belles préparations, prouvant à l'évidence que les cils forment des faisceaux polaires, ainsi qu'on le reconnaît à la Fig. 6, qui est une reproduction d'une photographie faite d'après une de ses préparations. A ce propos il m'écrivit que „dans un bouillon de spirilles il n'y avait pas un seul individu qui n'eût été animé d'un mouvement des plus vifs.... D'après la nature de ce mouvement, régulier et ondulatoire, quoique vif, et ressemblant fort à celui des monadines, je m'attendais à trouver un ou plusieurs cils polaires, et cette prévision a été confirmée par les préparations dans un bouillon de spirilles, où la culture en pleine vigueur avait été tuée par la formaline. Ce résultat n'a toutefois pas été obtenu sans peine. Les 6 à 10 cils, fixés à un pôle ou aux deux pôles à la fois, s'appliquent d'ordinaire contre la paroi recouverte d'un ectoplasma très gluant, ce qui fait qu'ils semblent partir de la paroi latérale.” Au commencement j'ai également été induit en erreur et j'ai cru voir avec certitude des cils latéraux, mais un examen minutieux des préparations m'a donné la conviction que la manière de voir de M. Zettnow est exacte, au moins pour la grande majorité des individus.

L'accumulation de l'*A. agilis* dans une eau de canal contenant du sucre et du phosphate est le premier stade d'une flore et d'une faune excessivement riches, qui s'y développent quand on abandonne la culture à elle-même vers 18° C. Le liquide finit par devenir pâteux par suite d'un monde de microbes, composé, en dehors de l'*A. agilis* même, surtout de spirilles et d'autres bactéries, puis d'amibes et de monades et parfois aussi d'infusoires.

Il est certainement remarquable qu'un tel monde de microbes puisse prendre naissance en dehors de toute combinaison azotée.

7. *Courte diagnose du genre Azotobacter (Parachromatium) et des espèces qui en sont déjà connues.*

Il n'est pas inutile peut-être de donner, à propos de la planche qui accompagne ce travail, un court aperçu des caractères les plus importants des bactéries oligonitrophiles dont il vient d'être question.

Azotobacter (ou *Parachromatium*). Grosses bactéries, se présentant à l'état jeune comme de grands diplocoques ou de courts bâtonnets de 4 à 6 μ ou moins encore, parfois beaucoup plus grands, à contenu hyalin présentant souvent une vacuole, et munis d'une paroi mucilagineuse d'épaisseur très variable. Etats jeunes plus ou moins mobiles par suite de cils courts, isolés et polaires ou groupés en faisceaux polaires au nombre de 4 à 10, presque aussi longs que les bactéries elles-mêmes. Spores absentes. Organismes oligonitrophiles, c. à d. se développant dans des solutions nutritives à source de carbone appropriée, mais très pauvre en combinaisons azotées, assimilant en symbiose avec certains autres microbes l'azote atmosphérique et par là capables de concourir. Sur ces propriétés peut être basée une méthode d'accumulation et de culture pure Les cultures pures croissent sur les terrains nourriciers les plus divers, de préférence sur ceux pauvres en azote. Optimum de température pour la croissance non loin de 28° C.

On en connaît jusqu'ici les deux espèces suivantes:

1) *A. chroococcum*. Donne naissance à des membranes superficielles dans les accumulations sur de l'eau de conduite à 2 % de mannite et 0,02 % de K^2HPO^4, infectée par du terreau. Quelques individus seulement des cultures jeunes se meuvent sous l'action d'un seul cil polaire; la plupart sont immobiles. Les individus des membranes jeunes correspondent au diagnostic du genre; les vieilles sont constituées de micro-coques de grosseur très variable, restant réunis en paquets comme des sarcines et garnis d'une paroi mucilagineuse. Ces états âgés sont souvent bruns ou noirs. Cette espèce peut oxyder de nombreux composés du carbone en formant de l'anhydride carbonique et de l'eau; elle est microaérophile. A côté de la forme principale j'ai rencontré deux variétés dans le terreau et dans l'eau de canal.

2) *A. agilis*. Très répandu dans l'eau du canal à Delft. S'obtient en cultures accumulatoires ou pures, d'une manière analogue à celle

décrite pour l'espèce précédente. Très mobile par des faisceaux de cils polaires. Belles et grosses bactéries, très transparentes, rappelant des monadines; parfois avec paroi, protoplasma, noyau, granules et vacuoles nettement visibles. Croît sur les terrains les plus divers, de préférence sur de l'eau à l'agar pur avec 2 % de glucose et 0,02 de K^2HPO^4. Peut engendrer une substance colorante, verte en présence de sels d'acides organiques, rouge en présence de sucre, qui se diffuse dans le terrain de culture. Ne liquéfie pas la gélatine.

Explication de la planche.

Les cinq premières photographies ont été faites d'après nature, la sixième d'après une préparation colorée par M. Zettnow.

Fig. 1. *Azotobacter chroococcum.* Culture jeune, âgée de 24 heures, sur de l'eau à 0,02 % de phosphate de potassium, 2 % d'agar et 2 % de glucose. Quelques individus seulement sont mobiles. Grossissement 1000.

Fig. 2. *Azotobacter chroococcum.* Culture un peu plus âgée, sur H^2O — phosphate — mannite — agar, avec une bactérie acétifiante afin de faire voir les épaisses parois de mucus, dans lesquelles les bactéries du vinaigre ne peuvent pas pénétrer. Grossissement 500.

Fig. 3. *Azotobacter chroococcum.* Etat sarcinoïde brun foncé, sur H^2O — phosphate — mannite — agar. Les paquets de sarcines sont trop épais pour pouvoir être photographiés dans un même plan. Grossissement 1000.

Fig. 4. *Azotobacter chroococcum.* Etats d'involution sur H^2O — phosphate — glucose — agar, pris au bord d'une vieille colonie libre. Gouttelettes de graisse surtout visibles dans les petites cellules. Grossissement 800.

Fig. 5. *Azotobacter agilis.* Culture sur H^2O — phosphate — glucose — agar, âgée de deux jours. Dans le protoplasme on reconnaît le noyau ainsi que les vacuoles et les granules; dans quelques cellules en voie de segmentation on reconnaît le fuseau nucléaire. Grossissement 1000.

Fig. 6. *Azotobacter agilis.* Coloration des cils; photographie d'après une préparation de M. Zettnow, à Berlin. Cils groupés pour la plupart en faisceaux polaires. Grossissement 1000.

RÉPONSE A QUELQUES OBJECTIONS CONTRE L'APPLICATION DE LA DISPERSION ANOMALE A L'EXPLICATION DE LA CHROMOSPHÈRE

PAR

W. H. JULIUS.

On n'a fait jusqu'ici que peu d'objections contre la théorie dans laquelle les phénomenes multicolores, observés en dehors du disque solaire et dans les taches, sont considérés comme provenant d'une dispersion anomale de la lumière „blanche" émise par ie noyau solaire [1]). Cela provient peut être de ce que personne jusqu'ici n'a encore rencontré les difficultés contre lesquelles son application, comme celle de toute théorie, se butera nécessairement un jour.

A ma connaissance MM. J. WILSING, J. FÉNYI S. J. et A. SCHMIDT sont les seuls qui aient émis des doutes, mais ces doutes me semblent toutefois devoir disparaître par une application conséquente de la théorie.

En principe, les objections faites par M. WILSING [2]) sont les suivantes:

1. Il n'est pas parvenu à démontrer une notable dispersion anomale pour les vapeurs de calcium et d'hydrogène, bien que dans le spectre de la chromosphère les raies de ces gaz et de l'hélium soient beaucoup plus intenses que celle du sodium.

2. Il est vrai que la nouvelle théorie donne une explication aisée des déplacements et des déformations des lignes spectrales, que l'on observe

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901; 7, 88 et 473, 1902.

[2]) J. WILSING, Ueber die Bedeutung der anomalen Dispersion des Lichtes für die Theorie der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen, *Astr. Nachr.*, n°. 3735, T. 156.

dans le spectre des protubérances, sans qu'il soit nécessaire de recourir au principe de DOPPLER et conclure ainsi à l'existence de vitesses très considérables dans la direction du rayon visuel; cet avantage serait toutefois peu important, puisque l'observation directe de l'ascension des protubérances conduit à des vitesses du même ordre de grandeur que celles déduites des déplacements des raies spectrales.

3. Si la lumière chromosphérique était réellement de la lumière photosphérique anomalement dispersée, on devrait, pour une disposition normale des masses gazeuses, c. à d. si la densité augmente avec la distance au centre, observer de notables déplacements unilatéraux des raies chromosphériques brillantes dans le voisinage immédiat du bord, tandis qu'on devrait strictement voir, à de plus grandes hauteurs, une fine raie double, dont le milieu ne serait pas sensiblement déplacé par rapport à la raie normale.

Or, MM. HALE, MOHLER et JEWELL ont fait des déterminations très précises de la longueur d'onde de la raie double de l'hélium et de la raie D_3, aussi bien dans la chromosphère que dans le voisinage de taches, mais ils ont toujours constaté une concordance parfaite, alors que la théorie ferait prévoir de notables différences.

Aussi M. WILSING conclut-il de ses considérations qu'il n'y a aucune raison d'abandonner, en faveur de la nouvelle théorie, nos anciennes idées sur la nature de la chromosphère et des protubérances.

Pour ce qui regarde la première de ces objections, il me semble que le résultat négatif des expériences de M. WILSING ne constitue pas une preuve contre ma théorie; on ne peut en effet pas admettre que les circonstances expérimentales sont approximativement les mêmes que sur le soleil. Et inversement, même si l'on parvenait à démontrer, par des expériences de laboratoire, l'existence d'une dispersion anomale chez divers gaz, cela ne constituerait pour le même motif qu'un argument insuffisant en faveur de mon explication des phénomènes solaires. La nouvelle théorie doit trouver sa justification surtout dans le fait que, mieux que les idées admises jusqu'ici, elle donne une explication logique de plusieurs phénomènes solaires. On ne peut la réfuter qu'en prouvant qu'un autre système d'explication est plus fructueux, ou bien qu'elle est en contradiction formelle avec des observations positives.

La seconde objection est suffisamment réfutée par cette remarque, qu'on peut considérer cette prétendue „ascension" des protubérances

comme une illusion d'optique, sans qu'il soit pour cela nécessaire de faire des hypothèses accessoires et forcées. J'ai fait voir [1]), en effet, qu'en combinant les idées fondamentales de MM. A. SCHMIDT et R. EMDEN et les miennes, on déduit de l'hypothèse, d'après laquelle le soleil serait une masse gazeuse à laquelle on peut appliquer les lois de la dispersion, comme conséquence nécessaire une nouvelle idée sur la nature des protubérances. Ces dernières ne seraient que les parties visibles (par dispersion anomale) des tourbillons ou des „vagues écumantes" de la mer solaire gazeuse. Si donc une protubérance paraît s'élever, cela veut dire que les brisants s'observent successivemeut en divers endroits. Les parties inférieures (les plus rapprochées du bord) redeviennent invisibles après la disparition des différences de densité qui existent dans les tourbillons; les parties plus élevées, où le tourbillonnement commence en général plus tard, s'illuminent; ce n'est pas la même matière que l'on observe dans les phases successives d'une même protubérance, mais ce sont des portions gazeuses toujours nouvelles qui deviennent visibles par la dispersion anomale; il n'est donc pas question d'ascension avec des vitesses extraordinaires.

J'arrive maintenant à la troisième objection, que je considère comme la plus sérieuse, parce qu'il y est question d'une contradiction directe entre les conséquences de la théorie et les données de l'observation.

A l'époque où M. WILSING a écrit cette critique (juin 1901), la réfutation gisait déjà dans un coffre à Padang, mais sous forme de cryptogramme non encore déchiffré, car ce n'est qu'en août 1901 que, en examinant de plus près les spectrogrammes obtenus à Sumatra par M. le Prof. NYLAND, au moyen de sa chambre à prisme, j'ai pu constater que réellement les raies chromosphériques présentent toutes le caractère de fins doublets [2]). Dans la littérature relative aux éclipses on trouve presque généralement que les raies chromosphériques sont décrites comme des objets peu nets, ce que l'on attribuait presque toujours à un défaut dans la mise au point. Il va de soi que l'on a toujours visé le milieu de ces objets, ce qui a fait trouver pour les longueurs d'onde des valeurs qui en moyenne concordaient fort bien avec les raies de Fraunhofer ou les raies d'émission correspondantes. D'après la théorie

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 473, 1902.
[2]) Ces *Archives*, (2), 7, 88, 1902.

il faut qu'à certains endroits tantôt l'une, tantôt l'autre composante du doublet devienne prépondérante, de manière à produire les déplacements et déformations fréquemment observés dans les raies chromosphériques; mais on ne doit pas du tout s'attendre à trouver un fort déplacement *unilatéral* dans le voisinage du disque solaire, déplacement que M. WILSING considère comme une conséquence nécessaire de ma théorie, en vertu de la stratification „normale" de la masse gazeuse. C'est ce que je ferai voir d'une manière plus détaillée, à propos des objections présentées par M. SCHMIDT.

On voit ainsi qu'il n'y a pas ici de contradiction entre la théorie et les données fournies par l'observation.

Dans son beau travail sur les protubérances [1]), M. FÉNYI émet des doutes semblables à ceux mentionnés sous 1 et 2. A la page 114 il dit que ma tentative d'expliquer les déplacements des raies spectrales par la réfraction est digne d'être prise en considération, mais il lui semble sujet à caution que la dispersion anomale, que dans un laboratoire on constate d'une manière frappante chez les raies du sodium, puisse s'observer aussi pour les raies de l'hydrogène; et il doute que les circonstances dans lesquelles on observe ce phénomène dans un laboratoire existent également sur le soleil, au point de pouvoir fournir l'explication des déplacements des raies spectrales observés dans le spectre de la chromosphère.

Je crois toutefois avoir tout autant de raison de demander si les circonstances pour l'observation d'une dispersion anomale notable ne pourraient pas être beaucoup plus favorables sur le soleil que dans notre laboratoire.

Nos expériences n'ont pour l'astrophysique qu'une signification très limitée. En appliquant nos connaissances de physique à des problèmes d'astrophysique, nous ne pouvons faire qu'une généralisation dont l'exactitude ne peut être mise à l'épreuve qu'au moyen d'observations sur les corps célestes eux-mêmes.

A la page 115, M. FÉNYI dit que l'explication des déplacements des raies par le principe de DOPPLER ne saurait être abandonnée, puisque

---

[1]) J. FÉNYI S. J., Protuberanzen, beobachtet in den Jahren 1888, 1889 und 1890 am Haynald-Observatorium, Kalocsa 1902.

l'observation elle-même fournit la preuve qu'il doit exister des déplacements très considérables, produits par des mouvements dans le sens du rayon visuel. Cette assertion est certainement basée sur la rapidité de l'ascension des protubérances. Mais, encore une fois, d'après notre théorie cette ascension n'est qu'illusoire, de sorte que l'application du principe de DOPPLER reste limitée aux mouvements réels, beaucoup plus lents, des masses gazeuses.

C'est M. A. SCHMIDT [1]) qui a fait des remarques importantes, relatives à des conséquences plus intimes de notre théorie. L'ingénieux promoteur de l'idée que, dans les considérations sur la nature du soleil, on doit accorder une signification fondamentale à l'influence de la réfraction, fait avec raison une distinction entre la réfraction commune, ordinaire (qui produit le bord solaire apparent dans la masse gazeuse illimitée, soumise à la gravitation), et les actions réfringentes fortuites et irrégulières des „Schlieren". Il croit que j'aurais mieux fait de chercher l'explication de la lumière chromosphérique, par dispersion anomale, dans cette réfraction ordinaire que dans la réfraction accidentelle. Mais en essayant lui-même de déduire, de la dispersion anomale qui accompagne cette réfraction du premier ordre, les particularités de la lumière chromosphérique, il se heurte à des contradictions avec les phénomènes observés. Il en conclut qu'il ne revient à cette dispersion anomale qu'une signification peu importante, et accorde la préférence à sa propre théorie, d'après laquelle la lumière de la chromosphère et des protubérances doit être considérée comme la lumière émise par des couches gazeuses incandescentes superposées, et réfractée d'une manière irrégulière (mais non sélective) [2]).

Il me semble maintenant que la différence dans notre manière de voir provient de ce que M. SCHMIDT considère les actions réfringentes „accidentelles" comme „relativement faibles", une opinion à laquelle je ne saurais me rallier.

Admettons un moment que les gaz solaires soient uniquement soumis à l'attraction universelle des masses, et faisons abstraction de toute

[1]) A. SCHMIDT, Ueber die Doppellinien im Spectrum der Chromosphäre, *Physik. Zeitschr.*, 3, 259—261, 1902.

[2]) A. SCHMIDT, Erklärung der Sonnenprotuberanzen als Wirkungen der Refraktion in einer hochverdünnten Atmosphäre der Sonne, *Sirius* 23, 97—109.

rotation, perte de chaleur ou autre cause pouvant produire des mouvements internes; supposons d'ailleurs que l'équilibre soit établi. Dans ces conditions il ne reste que la courbure régulière des rayons; cette courbure est accompagnée d'une dispersion tant régulière qu'anomale, de sorte qu'à proprement parler, comme M. SCHMIDT le fait remarquer, on devrait voir un disque solaire exactement circulaire avec un bord violet; en dehors de ce bord on ne pourrait voir, comme lumière anomalement dispersée, que des couleurs à très grand indice de réfraction, c. à d. que dans le spectre de cette lumière extérieure on ne verrait que les composantes du côté du rouge des doublets chromosphériques. Contrairement à cette conclusion, l'observation fait voir les deux composantes avec la même intensité moyenne.

L'absence d'une bordure violette de la photosphère provient, d'après M. SCHMIDT, de ce que le pouvoir réfringent est déjà extraordinairement petit dans la région de la sphère critique, donc de la disparition de la dispersion normale. Or il me paraît fort possible que la dispersion anomale ne soit pas non plus suffisamment forte pour se présenter nettement dans ces conditions — peut être que tôt ou tard on constatera cependant une certaine predominance des composantes du côté du rouge des doublets dans le spectre du „flash" [1]).

Mais tenons maintenant compte de la perte de chaleur et de la rotation du soleil. Il en résulte des courants; le long des surfaces de discontinuité, suivant lesquelles viennent en contact des masses gazeuses animées de vitesses différentes, il se forme des vagues et plus tard des tourbillons (v. HELMHOLTZ, EMDEN); les divers éléments qui constituent la masse sont continuellement mélangés. Dans ces conditions il n'est pas bien possible d'admettre l'existence locale de quantités isolées, plus ou moins grandes, d'un gaz déterminé. Les tourbillons donnent nais-

---

[1]) Il est à remarquer que, précisément au commencement ou à la fin d'une éclipse totale, la dernière ou la première trace d'un spectre continu s'étendent beaucoup plus loin dans l'ultraviolet qu'on ne l'observe dans le spectre solaire ordinaire, pour la même intensité lumineuse moyenne. (Voir à ce propos les remarques de M. EVERSHED dans les *Memoirs of the Roy. Astron. Soc.* Appendix II to Vol. LIV, p. 303). D'ailleurs il arrive souvent que les fortes protubérances, à raies nombreuses, donnent dans l'ultraviolet un spectre continu (*ibidem* p. 389). Ici on constate certainement l'influence de la dispersion normale, mais les données actuelles ne permettent pas encore de décider avec certitude si l'on a affaire avec la réfraction „ordinaire" ou avec la réfraction „irrégulière".

sance à des différences de densité locales dans le mélange, ce qui réalise les conditions nécessaires pour l'existence d'une courbure extraordinaire des rayons et par conséquent d'une dispersion normale et anomale dans toutes les directions.

Il est évident qu'à chaque instant une petite partie seulement de la masse totale tourbillonne; dans la plus grande partie de la masse la densité augmente encore, lentement et régulièrement, vers l'intérieur du soleil, ainsi que l'exige la loi de la gravitation; aussi la formation du bord photosphérique, par la réfraction ordinaire, n'est-elle que fort peu troublée par les tourbillons. Par contre, il se peut que la variation de l'indice de réfraction n sur une certaine étendue s dans une région tourbillonnante, c. à d. le $\frac{dn}{ds}$, devienne considérablement plus grande que le $\frac{dn}{dr}$, suivant le rayon solaire, dans une masse „normalement stratifiée''. La courbure des rayons est

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\frac{dn}{ds}}{n} = \frac{d \log n}{ds};$$

n ne différant que fort peu de l'unité, on peut considérer cette courbure comme proportionnelle à $\frac{dn}{ds}$; elle prend donc, dans les parties tourbillonnantes du soleil, des valeurs qui dépassent de beaucoup celle de la courbure régulière des rayons, surtout pour les espèces de lumières anomalement dispersées.

Voilà pourquoi, contrairement à la manière de voir de M. SCHMIDT, je considère les actions réfringentes irrégulières comme relativement fortes, bien que l'intensité lumineuse de ce qui est visible en dehors du bord solaire soit faible par rapport à la lumière photosphérique, et cela pour deux raisons: d'abord parce qu'une partie seulement de la masse entière est entraînée dans le mouvement des tourbillons, en second lieu parce qu'il n'y a que quelques espèces de lumière du spectre continu qui subissent une forte déviation.

Cette différence d'opinion n'empêche pourtant pas que la façon dont M. SCHMIDT se représente la réfraction ordinaire et celle dont je me figure la réfraction extraordinaire se complètent mutuellement d'une manière très satisfaisante. C'est d'ailleurs le travail bien connu de

M. SCHMIDT, datant de 1891, qui a conduit à mes considérations sur le soleil.

Il me semble donc que jusqu'à ce moment rien ne s'oppose à l'hypothèse qui attribue la lumière de la photosphère et des protubérances presque exclusivement à une dispersion anomale dans des tourbillons, et pour une petite partie seulement à une réfraction ordinaire.

Dans le cas où la lumière que l'on observe en dehors du disque solaire proviendrait pour une notable partie d'une émission propre des gaz en cet endroit, cette lumière propre ne proviendrait pourtant pas spécialement des portions de la chromosphère qui semblent présenter des formes particulières (protubérances, etc.); en vertu du mélange parfait des gaz cette radiation devrait être émise uniformément par toute la masse environnante, à peu près comme nous le constatons dans la repartition lumineuse des anneaux de la couronne, où il n'y a qu'une faible structure [1]).

---

[1]) L'anneau $\lambda = 3987$ s'observe sur une de nos épreuves, obtenues au moyen de la chambre à prisme, nettement limité au bord intérieur, tandis que les raies chromosphériques voisines H et K sont peu nettes et présentent une structure compliquée, le caractère principal étant la duplication. Il en résulte que la lumière de l'anneau coronal semble plus purement monochromatique que celle d'une raie chromosphérique, et doit probablement être considérée comme lumière d'émission (Preliminary Report of the Dutch Expedition to Karang Sago (Sumatra) for the Observation of the Total Solar Eclipse of May 1901, by W. H. JULIUS, J. H. WILTERDINK and A. A. NYLAND, Amsterdam, 1902.)

SUR LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL QUI SE PRODUIT A LA SURFACE DE SÉPARATION DE DEUX DISSOLVANTS NON-MISCIBLES, ENTRE LESQUELS SE PARTAGE UN MÊME ÉLECTROLYTE DISSOUS,

PAR

J. J. VAN LAAR.

I. Déjà en 1892 M. Nernst [1]) a fait voir qu'il doit se produire une différence de potentiel à la surface de séparation de deux liquides superposés, tels que l'eau et le phénol, entre lesquels se partagent inégalement les molécules neutres et les ions d'un même électrolyte dissous.

Il est vrai que l'expression qu'il donne pour la force électromotrice, il ne l'a déduite que dans le cas où l'une des deux phases est une solution solide, mais on reconnaît aisément qu'elle s'applique également au cas qui nous occupe [2]).

Pour le moment la mesure directe de cette différence de potentiel offre encore de très grandes difficultés [3]). Mais, comme des expériences sur ce sujet, quoique dans une autre direction, ont été faites dans ces derniers temps, entre autres par M. Riesenfeld [4]), il n'est peut-être pas inutile de donner la théorie exacte de ce phénomène, telle que je l'ai écrite il y a plus d'un an pour un traité d'Electrochimie qui doit encore paraître.

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 9, 137, 1892.

[2]) Voir aussi Riesenfeld, *Wied. Ann.*, (4), 8, 617, 1902.

[3]) *Ibidem*, l. c.

[4]) Nernst und Riesenfeld, l. c., pp. 600—608; Riesenfeld, 609—615; 616—624; le même, *Diss. Inaug.*, Göttingue 1901; Hittorf, *Wied. Ann.*, (4), 9, 243—245, 1902.

Considérons une solution de KCl dans les dissolvants A_1 et A_2:

A_1		A_2
KCl_1	Cl | K Cl | K Cl | K	KCl_2

Quand il y a équilibre entre les particules *non-dissociées*, électriquement neutres, de KCl dans les deux phases, il n'est pas nécessaire pour cela qu'il y ait équilibre entre les *ions* dans les deux dissolvants. L'égalisation des potentiels thermodynamiques pour des équivalents des particules non dissociées dans les deux phases (*équilibre de partage*) nous donne en effet:

$$\mu_{KCl_1} = \mu_{KCl_2}. \tag{1}$$

Mais les deux équilibres de dissociation donnent:

$$\mu_{KCl_1} = \mu_{K_1} + \mu_{Cl_1} \quad ; \quad \mu_{KCl_2} = \mu_{K_2} + \mu_{Cl_2}. \tag{2}$$

Il faut donc uniquement que

$$\mu_{K_1} + \mu_{Cl_1} = \mu_{K_2} + \mu_{Cl_2}, \tag{3}$$

et ce serait tout à fait *par hasard* que nous aurions encore

$$\mu_{K_1} = \mu_{K_2} \; ; \; \mu_{Cl_1} = \mu_{Cl_2}.$$

En général *il n'y aura donc pas* équilibre de partage entre les *ions* dans les deux dissolvants. Dans le deuxième dissolvant il y aura p. ex. relativement trop peu d'ions K et un excès d'ions Cl. Et comme il tend à s'établir un état d'équilibre, il devra passer des ions K de A_1 dans A_2 où ils resteront dans la couche limite, tandis que les ions Cl correspondants, devenus libres, resteront dans la couche limite de A_1. (inversement des ions Cl passeront de A_2 dans A_1, et les ions K correspondants, libres, resteront dans A_2. Tous deux s'ajoutent, dans la couche limite, aux ions de même nom dont il vient d'être question). Il en résulte la formation d'un *feuillet électrique*, et par conséquent une *différence de potentiel*. C'est cette différence de potentiel qui établit, entre les ions, l'équilibre qui n'existait pas encore.

Il est d'ailleurs aisé de donner de cette différence de potentiel une expression mathématique.

Soient V_1 le potentiel électrique de A_1, V_2 celui de A_2, de sorte que $\Delta = V_2 - V_1$ est la chute de potentiel à la surface limite (dans le cas qui nous occupe Δ est donc *positif*); pour exprimer l'équilibre des ions K nous avons alors:

$$\frac{\mu_{K_2} - \mu_{K_1}}{\varepsilon} de + \Delta de = 0,$$

comme on le reconnaît immédiatement en faisant virtuellement passer par la couche limite, de gauche à droite, une quantité d'ions K telle que la quantité d'électricité transportée soit égale à *de*. Comme les grandeurs μ se rapportent à des *équivalents*, et que ceux-ci ne correspondent pas à l'unité de quantité d'électricité, mais à une quantité ε (= 96530), nous voyons que nous devons encore diviser $\mu_{K_2} - \mu_{K_1}$ par ε.

Pour l'équilibre des ions Cl nous trouvons de la même manière:

$$\frac{\mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}}{\varepsilon} - \Delta de = 0.$$

Ici le terme avec Δ est négatif parce que la charge négative entraîne le changement d'énergie électrique $- \Delta de$.

Ces deux relations nous donnent donc, après division par *de*:

$$\Delta = - \frac{\mu_{K_2} - \mu_{K_1}}{\varepsilon} = \frac{\mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}}{\varepsilon}.$$

On voit immédiatement que les deux équations en Δ ne sont pas contradictoires. Il en résulte notamment la relation

$$\mu_{K_1} - \mu_{K_2} = \mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}$$

qui conduit immédiatement à (3).

Introduisant la relation:

$$\mu = \mu' + RT \log c,$$

où c est la *concentration* des ions, nous pouvons encore écrire:

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= -\frac{1}{\varepsilon}\left[(\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}) + RT \log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}}\right] \\ \Delta &= \frac{1}{\varepsilon}\left[(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) + RT \log \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}}\right] \end{aligned}\right\}. \qquad (5)$$

II. Sauf dans la couche limite, où il y a un excès d'ions à charge positive ou négative, par suite de la formation du feuillet, on a partout $c_K = c_{Cl}$; on a donc aussi

$$\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}},$$

de sorte que nous trouvons, en additionnant les deux équations (5):

$$\Delta = \frac{1}{2\varepsilon}\Big[(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu_{K_1})\Big]. \qquad (6)$$

Il résulte immédiatement de cette dernière relation que, dans des solutions *diluées*, où les grandeurs μ' sont sensiblement indépendantes de la concentration, *la différence de potentiel Δ doit également être indépendante de la concentration.* Qu'on laisse donc se partager *beaucoup* ou *peu* de KCl entre les deux dissolvants, on doit observer toujours à peu près *la même* différence de potentiel Δ.

Si l'on retranche l'une des équations (5) de l'autre, au lieu de les additionner, en tenant compte de ce que $\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}}$, on obtient:

$$RT \log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = -\frac{1}{2}\Big[(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) + (\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1})\Big]. \qquad (7)$$

Posant maintenant

$$\left.\begin{aligned} \mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} &= RT \log K_K \\ \mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1} &= RT \log K_{Cl} \end{aligned}\right\}, \qquad (a)$$

où K_K et K_{Cl} sont des grandeurs qui dépendent de la nature des deux dissolvants (pour des solutions *diluées* elles ne sont que fonctions de la *température*) — ce sont ce qu'on appelle les *coefficients de partage* des ions positifs et négatifs — les équations (6) et (7) se transforment en

$$\underline{\Delta = \frac{RT}{2\varepsilon} \log \frac{K_{Cl}}{K_K}}, \qquad (6a)$$

et

$$\underline{\left(\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}}\right)^2 = K_K \times K_{Cl}}. \qquad (7a)$$

L'équation à laquelle M. NERNST est arrivé d'une autre manière est identique avec notre équation (5). (Dans celle de M. NERNST $E = V_1 - V_2$, de sorte que notre $\Delta = - E$). Si l'on remplace notamment $\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}$ par $RT \log K_K$, $\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}$ par $RT \log K_{Cl}$, (5) se transforme en

$$\Delta = - \frac{RT}{\varepsilon} \log K_K \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{RT}{\varepsilon} \log K_{Cl} \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}},$$

et telle est l'expression de M. NERNST. Ainsi que nous venons déjà de le faire remarquer, les grandeurs K_K et K_{Cl} ne sont autre chose que les coefficients de partage des ions positifs et négatifs. En effet, pour les ions positifs on aurait p. ex. dans l'état d'équilibre de partage:

$$\mu_{K_2} - \mu_{K_1} = 0,$$

ou bien

$$\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} + RT \log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = 0,$$

d'où il suit que $\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}} = K_K$. De même pour les ions négatifs.

La relation suivante, donnée par M. NERNST [1]),

$$K_K \times K_{Cl} = \frac{C_1}{C_2} \times K_{KCl},$$

où K_{KCl} est le coefficient de partage des molécules KCl neutres, et C_1 et C_2 sont les constantes de *dissociation* dans les deux phases, résulte immédiatement de la signification thermodynamique de ces quantités. Car si l'on écrit cette relation sous la forme:

$$RT [\log K_K + \log K_{Cl}] = RT [\log C_1 - \log C_2 + \log K_{KCl}],$$

et que l'on tient compte de (a) et des relations

$$RT \log K_{KCl} = \mu'_{KCl_2} - \mu'_{KCl_1}, \quad RT \log C_1 = \mu'_{KCl_1} - \mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1},$$
$$RT \log C_2 = \mu'_{KCl_2} - \mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2},$$

elle passe immédiatement dans l'identité

$$(\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}) + (\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) = (\mu'_{KCl_1} - \mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}) -$$
$$-(\mu'_{KCl_2} - \mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2}) + (\mu'_{KCl_2} - \mu'_{KCl_1}).$$

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 8, 138, 1891.

Il faut toutefois accorder la préférence, non à la formule (5), mais à la formule (6), ou (6*a*) que nous en avons déduite, parce que dans ces dernières nous avons éliminé les concentrations des ions et que nous n'y rencontrons plus que les coefficients de partage K_K et K_{Cl}.

III. Si l'électrolyte dissous s'est maintenant partagé de telle façon que la concentration totale dans A_1 est c_1 et dans A_2 est c_2, nous avons donc:

$$c_{K_1} = z_1 c_1 \quad ; \quad c_{K_2} = z_2 c_2,$$

où il est possible de déterminer les grandeurs c_1 et c_2 par l'analyse chimique, et les grandeurs z_1 et z_2 par des déterminations de conductibilité électrique. Dès qu'il sera possible de déterminer expérimentalement Δ, il y aura moyen de tirer de l'équation (6*a*) la valeur de $\frac{K_{Cl}}{K_K}$, et de (7*a*) le produit $K_K \times K_{Cl}$; nous serons ainsi en état d'évaluer séparément les valeurs des grandeurs K_K et K_{Cl}, donc aussi de

$$\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} \quad \text{et} \quad \mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}.$$

Il résulte encore de (6*a*) que Δ est *positif* (comme nous l'avons supposé dans la figure) lorsque

$$K_{Cl} > K_K.$$

Ce n'est que dans le cas tout à fait particulier où l'on aurait $K_{Cl} = K_K$ que Δ serait nul. On voit donc qu'*en général, quand un électrolyte se partage entre deux dissolvants non-miscibles, il doit se produire une différence de potentiel.* Cette différence de potentiel est donnée par (6*a*).

Il résulte de l'équation (7*a*) que, pour des solutions *diluées*, le rapport des concentrations des *ions* dans les deux dissolvants doit être à peu près indépendant des concentrations totales. Cette équation peut d'ailleurs être déduite immédiatement de (3). En effet, cette équation, qui est une conséquence de (1) et (2), c. à d. de l'équilibre de partage et des deux équilibres de dissociation, on peut l'écrire:

$$(\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}) + (\mu'_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}) = -RT\left[log\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} + log\frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}}\right],$$

et ceci se transforme immédiatement en (7*a*), parce que

$$log\,\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} + log\,\frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}} = 2\,log\,\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \quad log\left(\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}}\right)^2.$$

Des équations ($6a$) et ($7a$) on peut encore tirer une conclusion importante.

Comme les grandeurs K_K et K_{Cl} pour des solutions *étendues* sont *spécifiques*, il faut donc qu'en faisant usage d'*autres* sels, mais des mêmes dissolvants A_1 et A_2, nous retrouvions sensiblement *les mêmes* valeurs. Pour NaCl nous aurons p. ex.:

$$\Delta' = \frac{RT}{2\varepsilon}\,log\,\frac{K_{Cl}}{K_{Na}}; \qquad \left(\frac{c_{Na_1}}{c_{Na_2}}\right)^2 = K_{Na} \times K_{Cl},$$

d'où il doit être possible de déduire les deux grandeurs K_{Na} et K_{Cl} par la détermination expérimentale de Δ', c_{Na_1} et c_{Na_2}. Il faut alors que la valeur de K_{Cl} déduite des solutions de KCl dans A_1 et A_2 soit à peu près *identique* avec celle déduite de solutions de NaCl dans les mêmes dissolvants.

Par suite de l'indépendance de K_K et K_{Cl} de la concentration, les grandeurs Δ devront avoir, dans les solutions diluées, un caractère *additif* presque parfait. C'est ainsi que l'on devra trouver, pour les mêmes dissolvants A_1 et A_2:

$$\Delta_{KCl} - \Delta_{NaCl} = \Delta_{KNO_3} - \Delta_{NaNO_3}.$$

De même pour d'autres combinaisons.

Il est aisé d'étendre ces considérations au cas d'électrolytes *non-binaires*, comme $CaCl_2$, $ZnCl_2$ etc. Dans les différentes équations interviendront encore les valences des ions, puisqu'alors la relation fondamentale (4) prend la forme plus générale:

$$\Delta = -\frac{\overset{+}{\mu}_2 - \overset{+}{\mu}_1}{\overset{+}{\nu}\varepsilon} = \frac{\overset{-}{\mu}_2 - \overset{-}{\mu}_1}{\overset{-}{\nu}\varepsilon}.$$

IV. La question de savoir jusqu'à quel point et de quelle manière la valeur de Δ, donnée dans (6) et ($6a$), dépend encore de la concentration des ions, ne peut être résolue qu'en faisant usage d'une équation d'état pour calculer les valeurs de μ'_{K_1} etc. Si l'on admet que l'équation

de VAN DER WAALS s'applique aussi à des phases liquides, on obtient p. ex. pour l'espèce de molécules n_p:

$$\mu_p = -k_p T(\log T - 1) - RT\left(\log\frac{V-b}{n_1} - 1\right) + [(e_p)_0 - T(\eta_p)_0] +$$
$$+ RT\frac{\Sigma n_1}{V-b} b_p - \frac{2}{V}(n_1 a_{p1} + n_2 a_{p2} + \ldots) + RT\log\frac{n_p}{n_1}.$$

n_1 est ici le nombre des molécules du dissolvant. Pour b et a nous posons:

$$b = n_1 b_1 + n_2 b_2 + \ldots$$
$$a = n_1^2 a_{11} + 2 n_1 n_2 a_{12} + 2 n_1 n_3 a_{13} + \ldots$$

Calculons maintenant la valeur de

$$(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}),$$

ou, ce qui revient au même, de

$$(\mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2}).$$

Si nous indiquons par l'indice 1 le dissolvant, par 2 le sel (KCl) non dissocié et par 3 et 4 les deux ions, nous obtenons pour $\mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}$ l'expression

$$-(k_3 - k_4)\,T(\log T - 1) + [((e_3)_0 - (e_4)_0) - T((\eta_3)_0 - (\eta_4)_0)] +$$
$$+ RT\frac{\Sigma n_1}{V-b}(b_3 - b_4) - \frac{2}{V}[n_1(a_{31} - a_{41}) +$$
$$+ n_2(a_{32} - a_{42}) + n_3(a_{33} - a_{43}) + n_4(a_{34} - a_{44})].$$

Si l'on songe que $n_3 = n_4$ et que $a_{34} = a_{43}$, le dernier terme se simplifie comme suit:

$$-\frac{2}{V}[n_1(a_{31} - a_{41}) + n_2(a_{32} - a_{42}) + n_3(a_{33} - a_{44})].$$

On trouve pour $\mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2}$ une expression analogue, où les grandeurs k_3 et k_4 (les capacités calorifiques des mêmes ions, sous volume infiniment grand), $(e_3)_0$, $(e_4)_0$, $(\eta_3)_0$, $(\eta_4)_0$ (les *constantes* d'énergie et d'entropie de ces ions) seront les mêmes. Les grandeurs a_{32}, a_{42}, a_{33} et a_{44} n'auront pas non plus changé, de sorte que nous pouvons écrire, pour la valeur de la différence $(\mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2})$:

$$RT\left[\frac{\Sigma n_1}{V-b}(b_3-b_4)-\frac{\Sigma n'_1}{V'-b'}(b'_3-b'_4)\right]-2\left[\left(\frac{n_1(a_{31}-a_{41})}{V}-\frac{n'_1(a'_{31}-a'_{41})}{V'}\right)+\right.$$

$$\left.+(a_{32}-a_{42})\left(\frac{n_2}{V}-\frac{n'_2}{V'}\right)+(a_{33}-a_{44})\left(\frac{n_3}{V}-\frac{n'_3}{V'}\right)\right].$$

Les grandeurs qui se rapportent au deuxième dissolvant ont été affectées d'accents.

Nous pouvons faire encore un pas de plus, et admettre comme première approximation:

$$b_3=b_4\,,\quad b'_3=b'_4\,,\quad a_{33}=a_{44}.$$

Posant en outre:

$$\frac{V}{n_1}=v\,,\ \ \frac{V'}{n'_1}=v'\,,\ \ n_2=n(1-x)\,,\ \ \frac{n}{n_1}=c\,,\ \text{etc.},$$

nous obtenons finalement pour Δ l'expression:

$$\Delta=\frac{1}{\varepsilon}\left[\left(\frac{a'_{31}-a'_{41}}{v'}-\frac{a_{31}-a_{41}}{v}\right)+\right.$$

$$\left.+(a_{32}-a_{42})\left(\frac{(1-x')c'}{v'}-\frac{(1-x)c}{v}\right)\right].\ (6b)$$

Comme d'ailleurs l'équilibre de partage exige que $\frac{(1-x')c'}{(1-x)c}=\text{Cte.}$, nous voyons que Δ prend la forme:

$$\Delta=\Delta_0+\lambda(1-x)c,$$

ou encore, en vertu de l'équilibre de dissociation exprimé par $\frac{(xc)^2}{(1-x)c}=\text{Cte.}$, cette autre:

$$\Delta=\Delta_0+\lambda'(xc)^2.$$

C'est surtout la valeur de Δ_0 qui déterminera si Δ est positif ou négatif. Si

$$\frac{a_{31}-a_{41}}{v}<\frac{a'_{31}-a'_{41}}{v'},$$

Δ est positif. On voit en même temps que $\Delta-\Delta_0$ augmente ou diminue avec le *carré* de xc, c. à d. que pour des électrolytes fortement dissociés, où x est voisin de 1, cette différence doit être sensiblement proportionnelle à c^2.

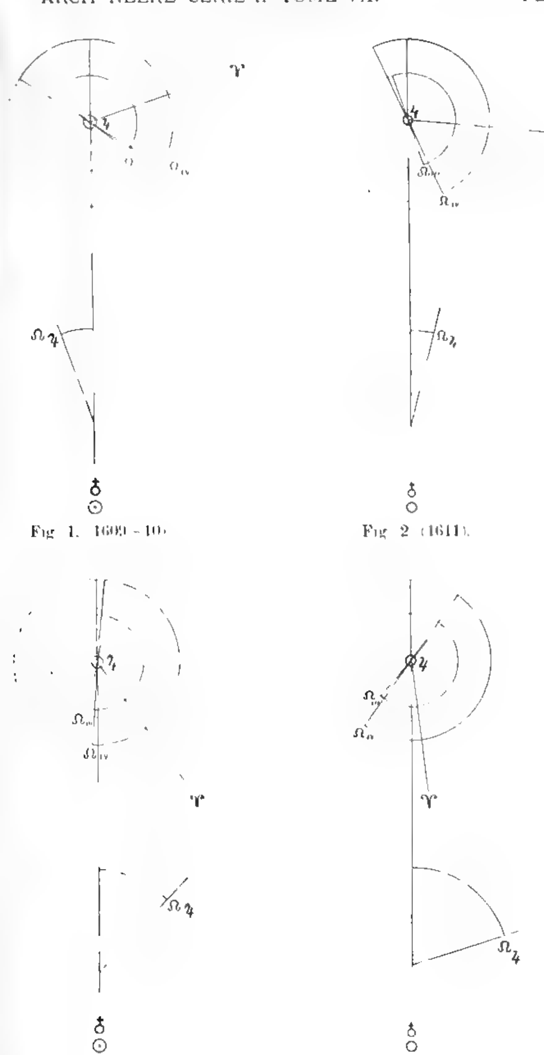


Fig. 1. (1609–10).

Fig. 2. (1611).

Fig. 3. (1612).

Fig. 4. (1613).

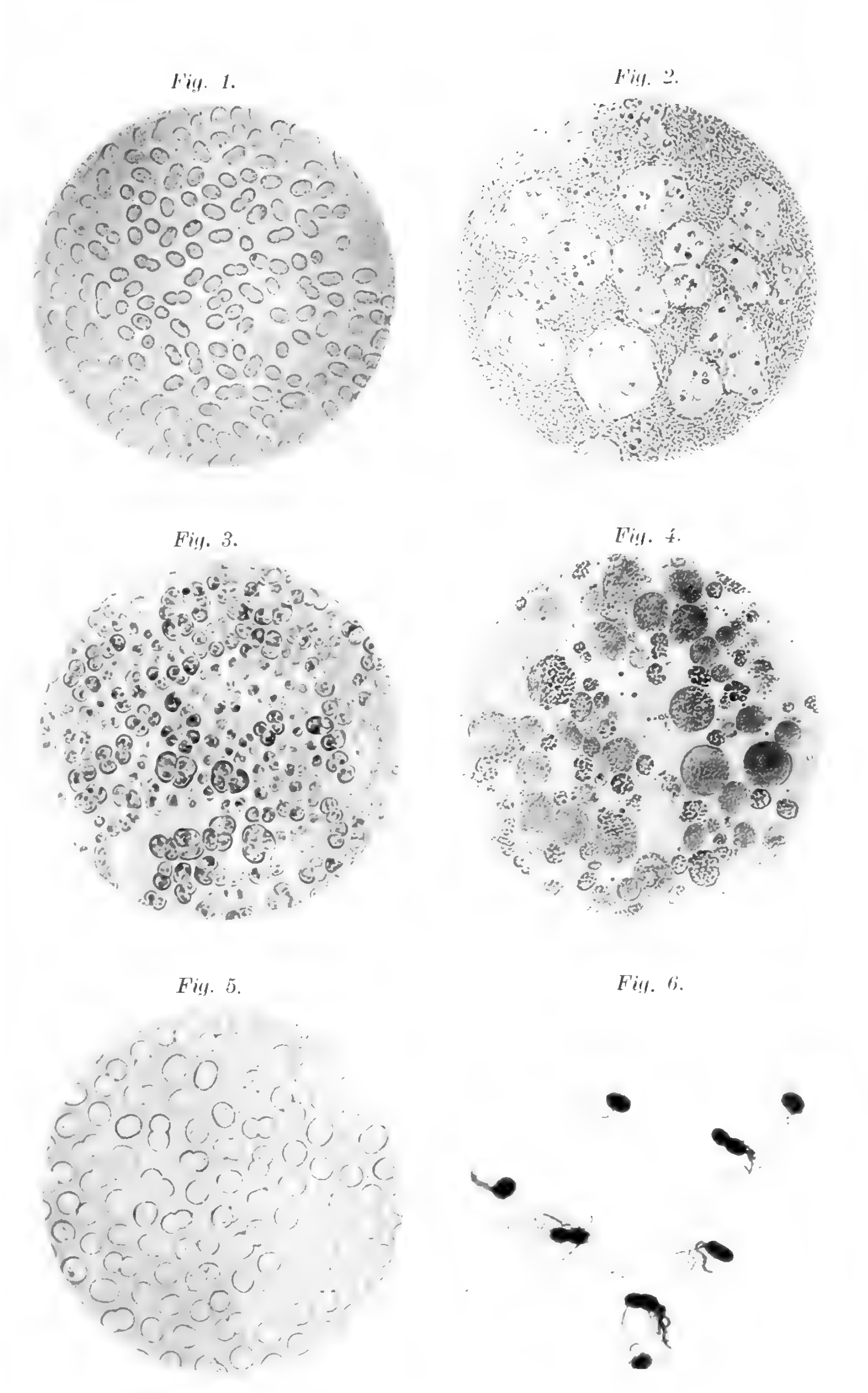


Fig. 1—4 Parachromatium (Azotobacter) chroococcum. Fig. 5—6 P. agilis.

Phot. A. van Delden. Impression au crayon de J. B. Obernetter, Munich.

SUR LES POINTS DE PLISSEMENT ET LES PLIS CORRESPONDANTS DANS LE VOISINAGE DES BORDS DE LA SURFACE ψ DE VAN DER WAALS

PAR

D. J. KORTEWEG.

PREMIÈRE PARTIE. — PARTIE DESCRIPTIVE.

1. Tout comme dans ma „*Théorie générale des plis*" [1]) je désire commencer ce travail par un aperçu succinct des résultats obtenus.

Considérons la surface ψ de VAN DER WAALS: [2])

$$\psi = -MRTlog(v-b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT\{x log x + (1-x) log (1-x)\}, \quad (1)$$

où

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2{}_1a_2x(1-x) + a_2x^2 =$$
$$= a_1 + 2({}_1a_2 - a_1)x + (a_1 + a_2 - 2{}_1a_2)x^2, \quad (2)$$

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2{}_1b_2x(1-x) + b_2x^2 =$$
$$= b_1 + 2({}_1b_2 - b_1)x + (b_1 + b_2 - 2{}_1b_2)x^2. \quad (3)$$

---

[1]) Ces *Archives*, (1), 24, 295—368, 1891: La théorie générale des plis et la surface ψ de VAN DER WAALS dans le cas de symétrie. Voir pp. 320—368.

[2]) Nous choisissons ici l'équation de la surface ψ sous la forme que M. VAN DER WAALS lui a donnée au commencement, c. à d. sans les corrections empiriques reconnues nécessaires pour améliorer l'accord avec les données expérimentales. C'est ainsi que a_x p. ex. est considéré comme indépendant de la température, et tous les résultats et toutes les formules communiqués dans ce travail reposent sur cette supposition. Il n'aurait pas été difficile de tenir compte de ces corrections, comme l'ont fait MM. VERSCHAFFELT et KEESOM dans des travaux que je citerai tantôt, aux dépens toutefois de la netteté des résultats, raison pour laquelle j'ai cru mieux faire en les laissant de côté, du moins pour le moment.

On sait que ce n'est que dans le cas où la température T correspond à la température critique T_k de la substance principale qu'il y a un point de plissement sur le bord $x = 0$, et qu'il y en a toujours un dans cette circonstance. Ce point de plissement coïncide avec le point critique de la substance principale, pour lequel $v = 3\, b_1$; ce point nous le représenterons toujours par K, et le point de plissement par P.

Quand la température change, le point de plissement et le pli correspondant peuvent se conduire en général de deux façons tout à fait différentes. Il se peut notamment *ou bien*, comme on le voit dans les quatre *premiers* cas de la figure 1 de la planche, où sont représentées des projections (v, x) du bord de la surface ψ, que par *élévation* de température le point de plissement quitte le bord en dedans, c. à d. sur la surface même, pour disparaître de la surface par *abaissement* de température, *ou bien*, comme l'indiquent les quatre *derniers* cas de la même figure, que ce point vienne sur la surface par *abaissement*, pour la quitter par *élévation* de température.

A ces deux manières de se comporter du point de plissement correspondent évidemment deux allures différentes des courbes connodales et spinodales. Ces deux courbes coupent en effet toujours le bord de la surface à des températures *plus basses* que T_k, la connodale aux points de contact de la tangente double à la courbe qui constitue le bord $x = 0$, la spinodale aux deux points d'inflexion de cette même courbe; elles se détachent au contraire complètement du bord quand la température s'élève *au-dessus* de la température critique de la substance principale. En vertu de cette propriété, on voit que dans les quatre premiers cas de la fig. 1 elles doivent tourner leur convexité vers le bord $x = 0$, et leur concavité dans les autres cas; c'est ce qui a été représenté sur la fig. 1, où les courbes connodales sont tracées en trait plein, les spinodales en pointillé.

K

Fig. *a*.

Par *abaissement* de température on obtient donc toujours, dans les quatre premiers cas, une figure comme la fig. *a* ci-contre le représente schématiquement. Dans les quatre derniers cas, au contraire, une *élévation* de température fait que les courbes connodale et spinodale, ainsi que le point de plissement même, disparaissent simultanément de la surface.

Outre sur cette différence dans l'allure des courbes spinodales et connodales, il me paraît utile de fixer l'attention sur deux autres circonstances

encore. *D'abord* sur la direction de la tangente au point de plissement; cette tangente, prolongée du côté des grands volumes, peut être inclinée vers l'*intérieur* de la surface, comme dans les cas 1, 2, 5 et 6 de la fig. 1, ou bien, comme dans les quatre autres cas, vers l'*extérieur*. C'est de cette circonstance que dépend le genre de condensation rétrograde [1]). Je désire *ensuite* poser la question de savoir si le point de plissement, en s'avançant sur la surface ψ, soit par élévation, soit par abaissement de température, se déplace du côté des grands volumes, comme dans les cas 1, 3, 5 et 7, ou bien vers les petits volumes, comme dans les autres cas; à quel propos nous remarquons encore que dans la fig. 1 de la planche la droite KP peut être considérée partout comme une petite corde de la courbe des points de plissement dans le diagramme v, x, et donne donc la direction initiale de cette courbe, telle qu'elle part du point K.

Les trois différentes alternatives, que nous venons de distinguer ainsi, conduisent aux huit cas représentés fig. 1, et nous pouvons nous demander dans quelles circonstances ces huit cas se présentent, pour une substance donnée à laquelle on ajoute une autre substance; dans l'hypothèse évidemment que les conditions, moyennant lesquelles la déduction de l'équation (1) de VAN DER WAALS est exacte, sont remplies à un degré d'approximation suffisant.

2. La réponse à cette question est contenue dans la représentation graphique de la fig. 2. Il se trouve notamment que ces divers cas sont déterminés par les valeurs des grandeurs $\frac{{}_1a_2}{a_1} = \varkappa$ et $\frac{{}_1b_2}{b_1} = \gamma$, qui ont rempli déjà un rôle important dans ma „*Théorie générale des plis*".

Pour mieux illustrer mes résultats, j'ai donc porté les valeurs de $\varkappa$ et γ sur deux axes dans la fig. 2 de la planche, et j'ai distingué par des chiffres et des couleurs différentes les divers champs où sont situés les points, dont les valeurs de $\varkappa$ et γ conduisent à chacun de ces cas.

C'est ainsi p. ex. que le champ blanc 1 donne tous les systèmes de valeurs de $\varkappa$ et γ pour lesquels le point de plissement s'avance sur la surface ψ par *élévation* de température, se déplace, à partir de K, du

---

[1]) A propos de ces deux sortes de condensation rétrograde, voir p. ex. l'article de M. VAN DER WAALS: „Statique des fluides (Mélanges)" dans le Tome I des „Rapports présentés au Congrès international de Physique, réuni à Paris en 1900", pp. 606—609.

côté des grands volumes, et se trouve situé sur la ligne connodale de telle façon, savoir à droite et au-dessus du point de contact critique R (où la tangente à la courbe connodale est parallèle au bord $x = 0$), qu'on en peut déduire de la manière connue que la condensation rétrograde éventuelle sera de deuxième espèce (c. à d. avec formation passagère de vapeur) et que cette phase vapeur, passagèrement formée, contiendra une plus grande proportion de la composante additionnelle que la phase rémanente, plus dense.

De même le champ bleu 5 donne les valeurs de $\varkappa$ et γ pour lesquelles le point de plissement s'avance sur la surface ψ par *abaissement* de température, en se déplaçant du côté des grands volumes; la condensation rétrograde est de première espèce et la phase passagère, plus dense, contient moins de substance additionnelle que la phase rémanente.

3. En considérant cette représentation graphique, on observe immédiatement qu'un des huit champs, dont on pouvait attendre a priori l'existence, le champ 8, fait défaut. Il en résulterait que pour des substances normales la combinaison d'une condensation rétrograde de deuxième espèce et d'un point de plissement qui s'avance sur la surface par abaissement de température, pour se déplacer du côté des petits volumes, ne peut pas se présenter.

Tous les autres champs sont au contraire représentés sur la figure.

4. Remarquons le point $\varkappa = 1$, $\gamma = 1$ où ne se rencontrent pas moins de six champs. Ce point, en effet, représente un cas tout particulier, notamment celui où les molécules de la substance additionnelle se comportent, vis à vis de celles de la substance principale, tout à fait comme si elles étaient identiques avec elles, tant au point de vue du volume qu'au point de vue de l'attraction.

Si l'on avait en outre $a_2 = a_1$ et $b_2 = b_1$, ce qui n'en est évidemment pas une conséquence nécessaire, on reconnaît aisément que, par abaissement de la température au-dessus de la température critique, le pli s'étendrait spontanément sur toute la largeur de la surface ψ.

Il est vrai que tout écart des égalités $a_2 = a_1$ et $b_2 = b_1$ doit empêcher une telle éventualité, mais il est évident que dans ces conditions la manière dont se comportent le point de plissement et le pli correspondant dépend des valeurs de a_2 et b_2, c'est à dire que nous ne pouvons plus nous contenter de la première approximation, qui est déterminée

par les valeurs de x et y et qui suffit dans tous les autres cas pour déterminer le point de plissement et le pli dans le voisinage du bord.

D'ailleurs, déjà pour des systèmes de valeurs de x et y *voisins* de $x = 1$ et $y = 1$, plus que pour tout autre système, nos considérations seront limitées au voisinage immédiat du point K et de la température critique T_k de la substance principale, l'influence des grandeurs a_2 et b_2, de la première surtout, se faisant très fortement sentir aussitôt que l'on s'en écarte.

5. Avant de passer à l'examen des lignes limites entre les divers champs, je veux encore faire remarquer que nous ne pouvons pas attribuer la même importance à toutes les parties de la représentation graphique. C'est ainsi que tout ce qui est situé à gauche de l'axe y se rapporte à des valeurs négatives de ${}_1a_2$, c. à d. au cas où les molécules de la substance principale et de la substance additionnelle se repoussent, un cas qui probablement ne se présentera jamais.

De même nous ne pouvons attribuer qu'une signification mathématique aux cas où y est négatif, donc aussi ${}_1b_2$, ce qui correspond aux points inférieurs à l'axe x. Si la relation ${}_1b_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ s'appliquait même à des valeurs fort inégales de b_1 et b_2, y devrait toujours rester supérieur à $^1/_2$ et la portion située au-dessous de $y = {}^1/_2$ perdrait sa signification physique.

6. Si nous considérons maintenant les lignes limites entre les divers champs, nous rencontrons d'abord la *limite parabolique* qui sépare les champs contenant du bleu (bleu, vert, violet) des autres. Elle touche l'axe y au point $x = 0$, $y = {}^1/_2$. Son équation est:

$$(2y - 3x + 1)^2 - 8(y - x) = 0,$$

ou bien, si nous transportons l'origine au point $y = 1$, $x = 1$ et que nous introduisons les nouvelles coordonnées $x' = x - 1$, $y' = y - 1$, une transformation qui servira également à simplifier les autres lignes limites,

$$(2y' - 3x')^2 - 8(y' - x') = 0. \qquad (4)$$

Partout à l'intérieur de cette parabole, c. à d. dans les champs 5, 6 et 7 on a:

$$(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa') < 0$$

et à l'extérieur, c. à d. dans les champs 1, 2, 3 et 4,

$$(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa') > 0.$$

C'est donc de la situation à l'intérieur ou à l'extérieur de cette parabole qu'il dépendra si le point de plissement s'avance sur la surface ψ correspondante par *abaissement* ou par *élévation* de température, et si les lignes connodale et spinodale tournent leur concavité ou leur convexité vers le bord.

Pour des points situés *sur* la limite parabolique, le point de plissement K, qui apparaît à la température critique de la substance principale, doit être considéré à ce moment comme un point de plissement double, homogène. La projection sur le plan v, x est alors conforme à la fig. b ci-contre.

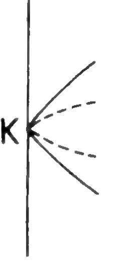


Fig. b.

Le passage du cas général à ce cas particulier est illustré par la fig. c ci-jointe, représentant la même projection pour une température un peu inférieure à celle de la température critique de la substance principale, et dans le cas où les valeurs de $\varkappa$ et γ indiquent un point situé dans le champ vert 6, dans le voisinage du champ jaune 2.

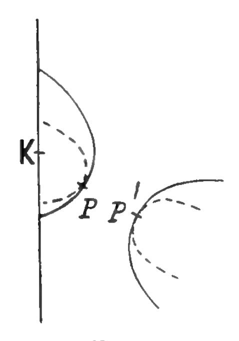


Fig. c.

Tout près du point de plissement P il s'en trouve alors un second P', qui se confond bientôt avec P par un abaissement plus avancé de la température.

A mesure que le point indicateur situé dans le champ vert se rapproche davantage du champ jaune, la fusion des deux points de plissement s'opère à une température de plus en plus rapprochée de la température critique de la substance principale, et en un point de plus en plus rapproché de K. Sur la limite même, la fusion s'opère précisément au point K. Au-delà de la limite, c. à d. dans le champ jaune, le pli correspondant à P n'existe plus et le point P' prend le rôle du point P.

7. Dans la représentation graphique on trouve comme deuxième ligne limite la droite

$$2\gamma' - 3\varkappa' = 0. \tag{5}$$

Elle sépare les champs 3, 4 et 7 contenant du rouge, où $2y'-3x'<0$ et où la tangente au point de plissement, prolongée dans la direction des grands volumes, s'incline vers le bord, de ceux où cette inclinaison a lieu vers l'intérieur de la surface ψ.

Nous avons déjà dit que de cette inclinaison dépend le genre de condensation rétrograde. Pas exclusivement toutefois. C'est ainsi que dans les quatre premiers cas de la fig. 1 la conséquence d'une même inclinaison est tout à fait le contraire de ce qui a lieu pour les quatre derniers; de là que à cet effet la ligne parabolique forme aussi une limite. Il s'ensuit que l'on observe une condensation rétrograde de première espèce (c. à d. avec formation temporaire de la phase la plus dense) dans les champs 3, 4, 5 et 6; dans les deux premiers cas toutefois la teneur en substance additionnelle est la plus forte dans la phase temporairement existante, tandis que c'est le contraire dans les deux autres; et l'on observe une condensation rétrograde de seconde espèce dans les champs 1 et 2 (avec la plus forte teneur dans la phase temporaire, la moins dense) et 7 (avec une teneur plus faible dans cette même phase).

8. La troisième courbe limite est une cubique dont l'équation est:

$$(2y'-3x')^3-4(4y'-3x')(2y'-3x')+16y'=0. \qquad (6)$$

Elle se compose de deux branches, présentant d'un côté l'asymptote commune

$$2y'-3x'-2=0 \qquad (7)$$

et se prolongeant de l'autre côté paraboliquement vers l'infini.

La branche de droite, qui rappelle plus ou moins une parabole, touche l'axe $y'=0$ au point $x'=0$, $y'=0$ $(x=1, y=1)$.

Entre les deux branches, donc dans les champs 2, 4 et 6, on a:

$$(2y'-3x')^3-4(4y'-3x')(2y'-3x')+16y'<0;$$

dans tous les autres champs cette expression est >0.

Dans le premier cas la tangente KP à la ligne de plissement, dans le diagramme (v, x), se dirige vers les petits volumes, dans le deuxième vers les grands volumes.

Si l'on se demande toutefois si, p. ex. par *abaissement* de température, le point de plissement se déplace du côté des grands ou des petits volumes, on retrouve encore une fois la limite parabolique.

On trouve alors que le point de plissement se déplace du côté des grands volumes par abaissement de température dans les champs 2, 4, 5 et 7, et par élévation de température dans les autres champs.

9. Voici finalement un tableau où sont indiqués les caractères des divers champs:

Champ			
1	$(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')>0$;	$2\gamma'-3\varkappa'>0$;	$(2\gamma'-3\varkappa')^3-4(4\gamma'-3\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa')+16\gamma'>0$
2	„ >0;	„ >0;	„ <0
3	„ >0;	„ <0;	„ >0
4	„ >0;	„ <0;	„ <0
5	„ <0:	„ >0;	„ >0
6	„ <0;	„ >0;	„ <0
7	„ <0;	„ <0;	„ >0

où:

$$\varkappa' = \varkappa - 1 = \frac{a_2 - a_1}{a_1}; \quad \gamma' = \gamma - 1 = \frac{b_2 - b_1}{b_1}. \qquad (8)$$

Il me semble inutile de former également un tableau des propriétés physiques des divers champs, puisque l'on peut déduire immédiatement ces propriétés des dessins de la fig. 1 de la planche.

10. Il n'est pas sans importance peut-être d'examiner comment varie la largeur des champs 2, 6, 5, 7 et 3 à mesure que l'on considère des valeurs plus grandes de γ'. On trouve aisément que le champ bleu 5, mesuré suivant une direction parallèle à l'axe $\varkappa$, a une largeur limite égale à $\frac{2}{3}$, tandis que tous les autres champs croissent indéfiniment en largeur. Cette croissance est proportionnelle à $\sqrt{\gamma'}$ et telle que les champs jaune et rouge finissent par avoir la même largeur; il en est de même des champs vert et violet, et la largeur des deux premiers finit par être à la largeur des deux derniers dans le rapport 0,732. . . :1.

Si en outre on tient compte du champ blanc (mesuré p. ex. à partir de l'axe γ), sa largeur est proportionnelle à γ', en première approximation, de sorte qu'elle finit par l'emporter sur celle de tous les autres, le champ orangé excepté, dont la largeur est toujours infiniment grande.

Les rapports limites ($\gamma' = \infty$) peuvent donc être représentés comme suit:

$$\frac{blanc}{\infty} = \frac{jaune}{0,732} = \frac{vert}{1} = \frac{bleu}{0} = \frac{violet}{1} = \frac{rouge}{0,732} = \frac{orangé}{\infty}. \quad (9)$$

On remarquera que si γ reste constant, tandis que z augmente, on aboutit toujours au champ orangé; au contraire, si z reste constant et que γ augmente continuellement, on finit par arriver dans le champ blanc. En d'autres termes, une forte attraction des molécules de la substance additionnelle par celles de la substance principale finit par être favorable aux conditions du cas 4, et un grand volume des molécules de la substance additionnelle est favorable à celles du cas 1.

11. Nous finirons cette partie descriptive par l'énoncé de quelques formules, obtenues dans le cours de notre étude et dont la déduction sera donnée dans la seconde partie de ce travail. Nous ne les considérons pas comme nouvelles, puisqu'au fond elles doivent être identiques avec celles, trouvées par MM. KEESOM [1]) et VERSCHAFFELT [2]), si l'on y introduit les hypothèses simplificatives sur lesquelles repose l'équation de la surface ψ, dont nous faisons usage. La façon dont elles sont déduites, notamment par la méthode de développement systématique en séries, ne diffère pas non plus considérablement de celle à laquelle M. VERSCHAFFELT a eu recours.

Dans ces formules nous avons restreint autant que possible le nombre des notations. Ce sont toutes des formules d'approximation qui s'appliquent au voisinage du point K et de la température critique T_k de la substance principale.

---

[1]) W. H. KEESOM. Contributions to the knowledge of VAN DER WAALS's ψ- surface. V. The dependence of the plaitpoint constants on the composition in binary mixtures with small proportions of one of the components. *Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet.* X, p. 331—345 (Nov. 1901); *Proc. Roy. Acad.* IV. p. 293—307. *Leiden, Comm. Phys. Lab.* N°. 75.

[2]) J. E. VERSCHAFFELT. Contributions to the knowledge of VAN DER WAALS's ψ- surface. VII. The equation of state and the ψ- surface in the immediate neighbourhood of the critical state for binary mixtures with a small proportion of one of the components. *Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet.*, XI, p. 255—260 (Juin 1902); p. 328—342 (Sept. 1902); *Proc. Roy. Acad.* V, p. 321—350; *Leiden, Comm. Phys. Lab.* N°. 81.

Peu après la publication du présent article dans les *Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet.* de janvier 1903, M. VERSCHAFFELT a fait la comparaison de ses résultats plus généraux avec les miens. *Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet.* XI, p. 663—667 (Févr. 1903).

Nous commencerons par donner des expressions pour les rayons de courbure $R'_{sp.}$ et $R'_{conn.}$ des projections, sur le plan (v, x), des courbes spinodale et connodale, au point de plissement; on verra qu'au voisinage du point K le rayon de courbure de la ligne connodale est toujours, en première approximation, trois fois plus grand que celui de la spinodale.

$$R'_{sp.} = \frac{3}{2} b_1{}^2 [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] \tag{10}$$

$$R'_{conn.} = \frac{9}{2} b_1{}^2 [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] = 3 R'_{sp.} \tag{11}$$

Les rayons de courbure sont pris *positivement* quand les courbes tournent leur convexité vers le bord, comme on l'observe dans les cas 1 à 4 de la fig. 1, et *négativement* dans les cas 5 à 7.

Je ferai remarquer en passant que, sur la surface ψ même, vu la forte inclinaison du plan tangent dans le voisinage de la ligne de contact, les rayons de courbure correspondants sont tout autres, notamment beaucoup plus petits, mais restent dans le rapport 1 : 3. Quand le point de plissement coïncide avec le point critique K, ces deux rayons de courbure deviennent même *nuls*, et les deux courbes présentent alors un point de rebroussement.

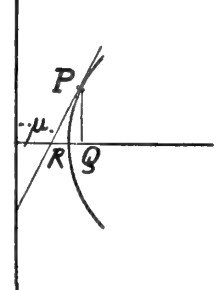


Fig. *d*.

12. La connaissance du rayon de courbure $R_{conn.}$ est surtout utile parce qu'on peut s'en servir pour déterminer, d'une manière bien simple, les différences des densités et des volumes entre les phases du point de plissement et du point de contact critique, du moins en première approximation [1]).

Remarquons à cet effet que le petit angle que la tangente au point de plissement forme avec le bord $(x = 0)$ est donné par:

$$tg\,\mu = \mu = \frac{1}{4b_1}(2\gamma' - 3\varkappa')\,x_P. \tag{12}$$

Or, d'après la fig. *d* on a, au degré de précision considéré:

[1]) Une pareille méthode a déjà été indiquée par M. KEESOM, à la fin du travail de M. VERSCHAFFELT (Juin 1902) que je viens de citer.

$$v_P - v_R = PQ = PR = \mu R'_{conn.} =$$
$$= \frac{9b_1}{8}(2\gamma' - 3\varkappa')\left[(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')\right] x_P \quad (13)$$

$$x_P - x_R = RQ = \frac{1}{2}\mu^2 R'_{conn.} =$$
$$= \frac{9}{64}(2\gamma' - 3\varkappa')^2\left[(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')\right] x^2_P. \quad (14)$$

13. Je donne maintenant les formules qui déterminent l'état qui correspond au point de plissement à une température T, peu différente de la température critique T_k de la substance principale.

Ce sont:

$$x_P = \frac{4}{(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')} \cdot \frac{T - T_k}{T_k} \quad (15)$$

$$v_P - 3b_1 = \frac{3}{8}b_1\left\{(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 4(4\gamma' - 3\varkappa')(2\gamma' - 3\varkappa') + 16\gamma'\right\} x_P. \quad (16)$$

$$\frac{p_P - p_k}{p_k} = \left\{(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 4\gamma' + 2\varkappa'\right\} x_P. \quad (17)$$

A l'aide de (15) les expressions (13) et (14) peuvent être transformées en

$$v_P - v_R = \frac{9b_1}{2}(2\gamma' - 3\varkappa')\frac{T - T_k}{T_k} \quad (18)$$

et

$$x_P - x_R = \frac{9}{16}(2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P \frac{T - T_k}{T_k}, \quad (19)$$

et nous pouvons y ajouter encore:

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = -\frac{1}{4b_1}(2\gamma' - 3\varkappa')^2(v_P - v_R)x_P =$$
$$= -\frac{9}{8}(2\gamma' - 3\varkappa')^3\frac{T - T_k}{T_k} x_P. \quad (20)$$

14. Enfin, voici quelques formules qui se rapportent aux états coexistants; l'indice 1 se rapporte toujours à l'état liquide, l'indice 2 à l'état vapeur. Là où il n'y pas d'indice, la grandeur en question se rapporte tout aussi bien à l'un qu'à l'autre des deux états coexistants, soit parce

qu'elle a la même valeur dans les deux phases, au degré d'approximation considéré, soit parce que la formule dont il s'agit s'applique également bien aux *deux* états.

$$v_1 = 3b_1 - 3b_1 \sqrt{-4\frac{T-T_k}{T_k} + [(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')]\,x}. \quad (21)$$

$$v_2 = 3b_1 + 3b_1 \sqrt{-4\frac{T-T_k}{T_k} + [(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')]\,x} \quad (22)$$

$$\frac{p-p_k}{p_k} = 4\frac{T-T_k}{T_k} + 2(2\gamma'-3\varkappa')\,x \quad (23)$$

$$x_2 - x_1 = \frac{1}{4b_1}(2\gamma'-3\varkappa')(v_2-v_1)\,x \quad (24)$$

$$\frac{1}{2}(v_2+v_1) - 3b_1 = -\frac{54}{5}b_1\frac{T-T_k}{T_k} + 3b_1\Big\{\frac{7}{5}[(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')] +$$

$$+\frac{1}{8}[(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 24(\gamma'-\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa') + 16(3\gamma'-2\varkappa')]\Big\}\,x. \quad (25)$$

La formule (23) reste encore vraie pour des phases non coexistantes.

Deuxième partie. — Partie démonstrative.

Transformation de la surface ψ et développements préparatoires.

15. Nous commencerons par transformer l'équation de la surface ψ, en introduisant les grandeurs suivantes:

$$v' = \frac{v-3b_1}{3b_1}; \quad t' = \frac{T-T_k}{T_k}; \quad \psi' = \frac{\psi}{MRT_k}; \quad (26)$$

ce qui veut dire que dorénavant nous mesurons le volume à partir du volume critique, notamment avec le volume critique même comme unité; et de même la température t' par rapport à la température critique $T_k = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1 MR}$ et l'énergie libre ψ' avec MRT_k comme unité.

Si nous posons en outre:

$$\frac{{}_1a_2 - a_1}{a_1} = \varkappa'; \quad \frac{{}_1b_2 - b_1}{b_1} = \gamma'; \quad \frac{a_2 - a_1}{a_1} = \lambda'; \quad \frac{b_2 - b_1}{b_1} = \delta', \tag{27}$$

nous déduisons aisément de (1), (2) et (3) comme équation de la nouvelle surface [1]):

$$\psi' = -(1+t') \log 3b_1 (b_x' + v') - \frac{a'_x}{1+v'} + \\ + (1+t') \{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \}, \tag{28}$$

où

$$a_x' = \frac{9}{8} + \frac{9}{4} \varkappa' x - \frac{9}{8} (2\varkappa' - \lambda') x^2 \tag{29}$$

$$b_x' = \frac{2}{3} - \frac{2}{3} \gamma' x + \frac{1}{3} (2\gamma' - \delta') x^2, \tag{30}$$

de sorte que

$$p = -\frac{\partial \psi}{\partial v} = -\frac{MRT_k}{3b_1} \frac{\partial \psi'}{\partial v'} = -\frac{8}{3} p_k \frac{\partial \psi'}{\partial v'}. \tag{31}$$

16. Pour des recherches dans le voisinage du bord, il est recommandable de développer ψ' autant que possible suivant les puissances de x. C'est pourquoi nous écrivons:

$$\psi' = (1+t') x \log x + \chi_0 + \chi_1 x + \chi_2 x^2 + \ldots \tag{32}$$

---

[1]) Si l'on voulait considérer a_x comme une fonction de la température, on pourrait le faire le plus simplement en mettant le second terme du second membre de (28) sous la forme: $\frac{a'x(1+\varepsilon_1 t' + \varepsilon_2 t'^2 + \ldots.)}{1+v'}$. Alors la formule $T_k = \frac{8}{27} \frac{a_1}{b_1 MR}$ resterait l'expression de la température critique de la substance principale, à condition de prendre pour a_1 la valeur que cette grandeur acquiert à cette température critique. Dans l'hypothèse de CLAUSIUS, que a_x est inversement proportionnel à T, on aurait alors $\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 = +1$, etc. La formule (29) aussi resterait alors valable, et il serait aisé d'apporter dans les développements en série et les formules qui s'en déduisent tous les changements nécessaires.

où, sous forme finie [1]):

$$\chi_0 = -(1+t')\,log\, b_1(2+3v') - \frac{9}{8(1+v')} \qquad (33)$$

$$\chi_1 = (1+t')\left(\frac{2\gamma'}{2+3v'} - 1\right) - \frac{9\varkappa'}{4(1+v')} \qquad (34)$$

$$\chi_2 = (1+t')\left[\frac{2\gamma'^2}{(2+3v')^2} - \frac{2\gamma'-\delta'}{2+3v'} + \frac{1}{2}\right] + \frac{9(2\varkappa'-\lambda')}{8(1+v')}, \qquad (35)$$

ou bien, développé suivant les puissances de v':

$$\chi_0 = -(1+t')\,log\,2b_1 - \frac{9}{8} - \left(\frac{3}{8} + \frac{3}{2}t'\right)v' + \frac{9}{8}t'v'^2 - \frac{9}{8}t'v'^3 + $$
$$+ \frac{9}{64}(1+9t')v'^4 - \frac{63}{160}v'^5 + \ldots \qquad (36)$$

$$\chi_1 = (1+t')(\gamma'-1) - \frac{9}{4}\varkappa' - \frac{3}{4}\left[(2\gamma'-3\varkappa') + 2\gamma't'\right]v' + $$
$$+ \frac{9}{4}\left[(\gamma'-\varkappa') + \gamma't'\right]v'^2 - \frac{9}{8}(3\gamma'-2\varkappa')v'^3 + \ldots \qquad (37)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{2}(1+t')[(1-\gamma')^2 + \delta'] + \frac{9}{8}(2\varkappa'-\lambda') - $$
$$- \frac{3}{8}(4\gamma'^2 - 4\gamma' + 2\delta' + 6\varkappa' - 3\lambda')v' + \ldots \qquad (38)$$

Pour cette dernière expression nous écrirons brièvement:

$$\chi_2 = \sigma_0 + \sigma_1 t' + \sigma_2 v' + \ldots \qquad (39)$$

---

[1]) Sous cette forme elles peuvent faire usage dans des recherches sur les états au voisinage du bord de la surface ψ, mais à des températures éloignées d'une quantité considérable de la température critique de la substance principale, ainsi que l'a fait M. KEESOM dans son travail: Contributions to the knowledge of the ψ-surface of VAN DER WAALS. VI. The increase of pressure at condensation of a substance with small admixtures. *Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet.*, X, p. 782—792, (Mars 1902); *Proc. Roy. Acad.*, IV, p. 659—668; *Leiden, Comm. Phys. Lab.* N°. 79.

Détermination du point de plissement et distinction des divers cas possibles.

17. Pour déterminer les coordonnées v'_P et x_P du point de plissement nous avons les relations suivantes: [1])

$$m\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi'}{\partial v'\partial x}=0 \tag{40}$$

$$m\frac{\partial^2\psi'}{\partial v'\partial x'}+\frac{\partial^2\psi'}{\partial v'^2}=0 \tag{41}$$

$$m^3\frac{\partial^3\psi'}{\partial x^3}+3m^2\frac{\partial^3\psi'}{\partial v'\partial x^2}+3m\frac{\partial^3\psi'}{\partial v'^2\partial x}+\frac{\partial^3\psi'}{\partial v'^3}=0, \tag{42}$$

où m représente la tangente [2]) de l'angle que forme la projection (v', x) de la tangente commune aux courbes spinodale et connodale, au point de plissement, avec la projection correspondante du bord.

Si l'on tire des équations (32), (36) et (37) les valeurs des dérivées de ψ', en première approximation, pour les substituer dans les équations précédentes, où l'on peut considérer, comme il est aisé de le reconnaître, les grandeurs m, x_P et v'_P comme infiniment petites du même ordre, on trouve:

$$\frac{m}{x_P}-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')=0 \tag{43}$$

$$-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')m+\frac{9}{4}t'+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')x_P=0 \tag{44}$$

$$-\frac{m^3}{x^2_P}+\frac{27}{2}(\gamma'-\varkappa')m-\frac{27}{4}t'+\frac{27}{8}v'_P-\frac{27}{4}(3\gamma'-2\varkappa')x_P=0, \tag{45}$$

d'où l'on déduit facilement

$$m=\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')x_P, \tag{46}$$

---

[1]) D. J. Korteweg. Ueber Faltenpunkte. *Wiener Sitzungsberichte*, Bd. 98, Abt. II, (1889), p. 1171.

[2]) Voir *loc. cit.*, p. 1163.

$$x_P = \frac{4}{(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')} t', \tag{47}$$

$$v'_P = \frac{1}{8}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 4(4\gamma' - 3\varkappa')(2\gamma' - 3\varkappa') + 16\gamma'] x_P. \tag{48}$$

En revenant à la première surface ψ, à l'aide des formules (26), on déduit immédiatement de ces équations les formules (12), (15) et (16) de la partie descriptive de ce travail, auxquelles on peut ajouter la formule (17) par application de (31). On arrive alors tout d'abord à la formule (23), donnée à la fin de la partie descriptive comme applicable aussi au cas des phases coexistantes. Peut-être cela semble-t-il sujet à caution, parce que pour ces phases ce n'est pas v', mais v'^2 qui est du même ordre que x et t'; cette difficulté est toutefois résolue par la remarque que $\frac{\partial \psi'}{\partial v'}$ ne contient aucun terme en v'^2 seul.

18. De ces formules (46), (47) et (48) résultent maintenant les conditions pour les huit cas à considérer, et l'on en déduit toutes les particularités de la représentation graphique, décrites dans les §§ 2—9. Il ne me reste qu'à dire quelques mots de la construction de la limite cubique:

$$(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 4(4\gamma' - 3\varkappa')(2\gamma' - 3\varkappa') + 16\gamma' = 0. \tag{49}$$

En examinant cette équation de près on constate que la courbe qu'elle représente possède un point double, situé à l'infini sur la droite $2\gamma' - 3\varkappa' = 0$. Il est donc facile d'introduire un paramètre, ce que l'on obtient en posant:

$$2\gamma' - 3\varkappa' = s, \tag{50}$$

d'où l'on déduit

$$s^3 - 4s(s + 2\gamma') + 16\gamma' = 0 \tag{51}$$

et par conséquent

$$\gamma' = \frac{s^2(s-4)}{8(s-2)}; \quad \varkappa' = \frac{s^3 - 8s^2 + 8s}{12(s-2)}. \tag{52}$$

Les points de la branche de gauche sont fournis par les valeurs de s comprises entre $+\infty$ et 2, ceux de la branche de droite par les autres valeurs.

Pour $s = 2$ on obtient les deux branches infinies, qui correspondent à l'asymptote:

$$2y' - 3x' = 2. \tag{53}$$

19. Le calcul des largeurs relatives des champs pour de très grandes valeurs de y', dont il a été question au § 10, ne présente pas non plus de difficultés.

Si nous posons, le long de la courbe cubique,

$$3x' = 2y' + k\sqrt{y'}, \tag{54}$$

son équation se transforme en

$$(-k^3 + 8k)\sqrt{y'} + 16 - 4k^2 = 0, \tag{55}$$

d'où il suit que, pour une valeur infiniment grande de y', k prend les valeurs $-2\sqrt{2}$, 0 et $+2\sqrt{2}$. Pour la branche de la courbe cubique située le plus à gauche nous avons donc approximativement:

$$x' = \frac{2}{3}y' - \frac{2}{3}\sqrt{2}\,.\,\sqrt{y'} \tag{56}$$

et pour celle située le plus à droite

$$x' = \frac{2}{3}y' + \frac{2}{3}\sqrt{2}\,.\,\sqrt{y'}, \tag{57}$$

tandis que à $k = 0$ correspond évidemment la branche moyenne avec asymptote, pour laquelle:

$$x' = \frac{2}{3}\,y' - \frac{2}{3}. \tag{58}$$

D'une manière analogue on trouve pour la limite parabolique:

$$x' = \frac{2}{3}y' \pm \frac{2}{9}\sqrt{6}\,.\,\sqrt{y'}. \tag{59}$$

En tenant compte de ces circonstances, on trouve que la largeur de la bande jaune est, à l'infini, $\frac{2}{9}(3-\sqrt{3})\sqrt{2}\,.\,\sqrt{y'}$, celle de la bande verte: $\frac{2}{9}\sqrt{6}\,.\,\sqrt{y'}$, celle de la bande bleue $\frac{2}{3}$, celle de la bande violette

encore une fois $\frac{2}{9}\sqrt{6}.\sqrt{\gamma'}$ et celle de la bande rouge $\frac{2}{9}(3-\sqrt{3})\sqrt{2}.\sqrt{\gamma'}$, d'où l'on déduit aisément les rapports de l'équation (9), puisque $\sqrt{3}-1=0{,}732$.

La courbe spinodale.

20. L'équation de la courbe spinodale s'obtient par l'élimination de m entre (40) et (41). On doit toutefois songer que, le long de la courbe spinodale, v' est de l'ordre $\sqrt{x}$, de sorte qu'on doit tenir compte des termes en v'^2.

On obtient ainsi:

$$\frac{m}{x_{sp.}}-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')=0 \qquad (60)$$

et

$$-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')m+\frac{9}{4}t'+\frac{27}{16}v'^2_{sp.}+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')x_{sp.}=0, \qquad (61)$$

d'où l'on déduit l'équation de la courbe spinodale suivante:

$$v'^2_{sp.}-\frac{1}{3}[(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')]x_{sp.}+\frac{4}{3}t'=0. \qquad (62)$$

Telle est du moins son équation sur la surface ψ'. Pour la trouver sur la surface ψ primitive, on doit la transformer, à l'aide de (26), en:

$$(v_{sp.}-3b_1)^2-3b_1{}^2[(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')]x_{sp.}+12b_1{}^2t'=0. \quad (63)$$

Au même degré d'approximation, l'équation du cercle:

$$(v-3b_1)^2+(x-R-\delta)^2=R^2, \ (\delta \text{ petit})$$

peut s'écrire:

$$(v-3b_1)^2-2Rx+2R\delta=0,$$

d'où résulte immédiatement l'expression (10) pour le rayon de courbure, en projection (v, x), de la courbe spinodale.

Les deux premières relations connodales.
Equation de la courbe connodale.

21. Soient maintenant $P_1(x_1, v'_1)$ et $P_2(x_2, v'_2)$ deux points conjugués de la connodale, c'est à dire deux points représentant des phases coexistantes; supposons d'ailleurs $v'_2 > v'_1$.

Posons

$$v'_1 = v'' - \eta; \quad v'_2 = v'' + \eta; \quad x_1 = x'' - \xi\eta; \quad x_2 = x'' + \xi\eta; \quad (64)$$

de sorte que

$$v'' = \frac{1}{2}(v'_1 + v'_2); \ \eta = \frac{1}{2}(v'_2 - v'_1); \ x'' = \frac{1}{2}(x_1 + x_2); \xi = \frac{x_2 - x_1}{v'_2 - v'_1}; \ (65)$$

(x'', v'') représente donc un point situé au milieu de la corde de contact et ξ est la tangente de l'angle que la projection de cette corde sur le plan (v', x) fait avec la projection du bord.

Il est aisé de prévoir, et les calculs le confirment, que les grandeurs v'', x'' et ξ sont du même ordre que t'; par contre, η n'est pas de ce même ordre, mais η^2.

22. Tenant compte de ces circonstances nous déduisons, de la *première* relation connodale:

$$\frac{\partial\psi'_2}{\partial x_2} = \frac{\partial\psi'_1}{\partial x_1}, \quad (66)$$

en première approximation:

$$log(x'' + \xi\eta) - \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')(v'' + \eta) =$$

$$= log(x'' - \xi\eta) - \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')(v'' - \eta), \quad (67)$$

ou bien, retranchant de part et d'autre $log\, x''$:

$$log\left(1 + \frac{\xi\eta}{x''}\right) - \frac{3}{2}(2\gamma' - 3\varkappa')\,\eta = log\left(1 - \frac{\xi\eta}{x''}\right). \quad (68)$$

Comme $\frac{\xi\eta}{x''}$ est du même ordre que η, nous pouvons développer le *log* en série et nous obtenons, après division par η:

$$\xi = \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')\, x''. \quad (69)$$

Remarquons en passant qu'au point de plissement cette formule se transforme en (46); elle conduit d'ailleurs directement à la formule (24) de la partie descriptive.

De même la *deuxième* [1]) relation connodale:

$$\frac{\partial\psi'_2}{\partial v_2} = \frac{\partial\psi'_1}{\partial v_1} \tag{70}$$

fournit par approximation:

$$-\frac{3}{8}-\frac{3}{2}t'+\frac{9}{4}t'(v''+\eta)+\frac{9}{16}(v''+\eta)^3-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(x''+\xi\eta)+$$
$$+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')(v''+\eta)x''=-\frac{3}{8}-\frac{3}{2}t'+\frac{9}{4}t'(v''-\eta)+\frac{9}{16}(v''-\eta)^3-$$
$$-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(x''-\xi\eta)+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')(v''-\eta'')x'', \tag{71}$$

ou bien, après réduction et division par η:

$$\frac{9}{2}t'+\frac{9}{8}\eta^2-\frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')\xi+9(\gamma'-\varkappa')x''=0, \tag{72}$$

d'où il suit, en vertu de (69):

$$\eta^2-[(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')]x''+4t'=0. \tag{73}$$

23. Cette formule nous donne facilement le rayon de courbure de la projection (v, x) de la courbe connodale. Il suffit à cet effet de remarquer que, par définition,

$$v'_{conn.}=v''\pm\eta;\quad x_{conn.}=x''\pm\xi\eta; \tag{74}$$

de sorte qu'en première approximation:

$$\eta=\pm v'_{conn.}=\pm\frac{v_{conn.}-3b_1}{3b_1};\quad x''=x_{conn.} \tag{75}$$

La substitution de ces dernières relations dans (73) fournit immédiatement l'équation de la courbe connodale et l'on en déduit, tout à fait

---

[1]) On doit aller ici jusqu'aux termes d'ordre $t'^{3/2}$ ou η^3, puisque tous les termes d'ordre inférieur s'entredétruisent. Pour plus de clarté j'ai conservé les binomes $(v''+\eta)$ et $(v''-\eta)$, bien qu'il soit évident que, en vertu de la différence dans l'ordre de grandeur de v'' et η, on puisse p. ex. remplacer directement $(v''+\eta)^3$ par η^3.

de la même façon que pour la courbe spinodale, la valeur du rayon de courbure $R'_{conn.}$ de la formule (11). Il est superflu d'ailleurs de rappeler ici comment les formules (13) et (14) se déduisent de cette valeur, et de quelle manière on arrive aux formules (18), (19), (21) et (22).

Par contre, nous avons à dire quelque chose de la déduction de la formule (20), car, pour y arriver, nous avons besoin d'une expression de p un peu plus précise que celle donnée dans la formule (23). En développant (31) aussi loin qu'il est nécessaire, nous trouvons [1]:

$$p = -\frac{8}{3} p_k \left(-\frac{3}{8} - \frac{3}{2} t' + \frac{9}{4} t'v' - \frac{3}{4} (2\gamma' - 3\varkappa') x + \frac{9}{2} (\gamma' - \varkappa') v'x \right), \quad (76)$$

ou bien

$$\frac{p - p_k}{p_k} = 4\, t' - 6\, t'v' + 2(2\gamma' - 3\varkappa')x - 12(\gamma' - \varkappa')v'x, \quad (77)$$

de sorte que

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = -6\, t'(v'_P - v'_R) + 2(2\gamma' - 3\varkappa')(x_P - x_R) -$$
$$- 12(\gamma' - \varkappa')(v'_P - v'_R)x_P, \quad (78)$$

puisque dans le dernier terme la différence entre x_P et x_R est petite par rapport à celle entre v'_P et v'_R, en vertu des formules (13) et (14).

Il est maintenant aisé de déduire:

$$x_P - x_R = \frac{1}{2} m (v'_P - v'_R) = \frac{3}{8} (2\gamma' - 3\varkappa') x_P (v'_P - v'_R), \quad (79)$$

soit en remarquant que dans la fig. d, § 12 (partie descriptive), appliquée au diagramme (v', x), on a à un degré de précision suffisant:

$$RQ = PQ \,.\, tg\, RPQ = PQ \,.\, tg \frac{1}{2} \mu = \frac{1}{2} \,.\, PQ \,.\, tg\, \mu = \frac{1}{2} \,.\, PQ \,.\, m,$$

---

[1]) On pourrait croire qu'il est nécessaire d'admettre encore dans cette expression le terme $\frac{9}{16} v'^3$; en y regardant de près, on constate toutefois que ce terme n'ajouterait à l'expression (78) qu'une petite grandeur d'ordre plus élevé que toutes les autres.

soit en appliquant les formules (13) et (14) et remarquant que $v_P - v_R = 3\,b_1\,(v'_P - v'_R)$.

On obtient ainsi, par substitution dans (78):

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = \left(-6\,t' + \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P - 12\,(\gamma' - \varkappa')\,x_P\right)(v'_P - v'_R), \tag{80}$$

ou enfin, en remplaçant t' par sa valeur tirée de (47):

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = -\frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P (v'_P - v'_R) =$$

$$= -\frac{1}{4\,b_1}(2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P\,(v_P - v_R). \tag{81}$$

Eu égard à (18), on déduit immédiatement de là la formule (20).

La troisième relation connodale.

24. Nous avons déduit ainsi les principales formules. Toutefois, pour rendre cette étude complète, nous traiterons encore la troisième relation connodale, d'autant plus qu'elle conduit également aux formules (47) et (48), ce qui constitue donc un contrôle.

Cette troisième relation est:

$$\psi'_2 - x_2\frac{\partial\psi'_2}{\partial x_2} - v'_2\frac{\partial\psi'_2}{\partial v'_2} = \psi'_1 - x_1\frac{\partial\psi'_1}{\partial x_1} - v'_1\frac{\partial\psi'_1}{\partial v'_1}. \tag{82}$$

Nous commençons par réduire $\psi' - x\frac{\partial\psi'}{\partial x} - v'\frac{\partial\psi'}{\partial v'}$ à l'aide de (32), et nous trouvons, en allant jusqu'aux termes d'ordre $t'^{5/2}$ ou $\varkappa^5$, comme on reconnaît qu'il est nécessaire,

$$\psi' - x\frac{\partial\psi'}{\partial x} - v'\frac{\partial\psi'}{\partial v'} = -(1+t')\,x + \chi_0 - v'\frac{\partial\chi_0}{\partial v'} - v'x\frac{\partial\chi_1}{\partial v'} -$$

$$-\left(\chi_2 + v'\frac{\partial\chi_2}{\partial v'}\right)x^2. \tag{83}$$

Il s'ensuit:

$$\psi'_2 - x_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial x_2} - v'_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial v'_2} = -(1+t')(x''+\xi\eta) - (1+t')\, log\, 2\, b_1 -$$

$$-\frac{9}{8} - \frac{9}{8} t'(\eta^2 + 2v''\eta) + \frac{9}{4} t'\eta^3 - \frac{27}{64}(\eta^4 + 4v''\eta^3) + \frac{63}{40}\eta^5 +$$

$$+\frac{3}{4}[(2\gamma' - 3\kappa') + 2\gamma' t'](\eta + v'')(x'' + \xi\eta) - \frac{9}{2}(\gamma' - \kappa')(\eta^2 + 2v''\eta)(x'' + \xi\eta) +$$

$$+\frac{27}{8}(3\gamma' - 2\kappa')\eta^3 x'' - \sigma_0(x''^2 + 2x''\xi\eta) - 2\sigma_2 \eta x''^2. \qquad (84)$$

Egalant cette expression à l'expression analogue pour $\psi'_1 - x_1 \frac{\partial \psi'_1}{\partial x_1} - v_1' \frac{\partial \psi'_1}{\partial v'_1}$, que l'on obtient en remplaçant η par $-\eta$, on trouve, après division par η,

$$-2\xi - 2t'\xi - \frac{9}{2} t'v'' + \frac{9}{2} t'\eta^2 - \frac{27}{8} v''\eta^2 + \frac{63}{20}\eta^4 + \frac{3}{2}(2\gamma' - 3\kappa')x'' + 3\gamma' t' x'' +$$

$$+\frac{3}{2}(2\gamma' - 3\kappa')v''\xi - 9(\gamma' - \kappa')\xi\eta^2 - 18(\gamma' - \kappa')v''x'' +$$

$$+\frac{27}{4}(3\gamma' - 2\kappa')\eta^2 x'' - 4\sigma_0 x''\xi - 4\sigma_2 x''^2 = 0. \qquad (85)$$

En première approximation cela fournit:

$$\xi = \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\kappa')x'',$$

équation qui est identique avec la relation (69), déduite de la première relation connodale. Pour pouvoir déduire de (85) quelque chose de nouveau, nous devons donc combiner cette équation avec la première relation connodale; il est toutefois nécessaire à cet effet de pousser un peu plus loin l'approximation de cette dernière.

Deuxième approximation de la première relation connodale.

25. Reprenant donc la première relation connodale et faisant usage de:

$$\frac{\partial \psi'}{\partial x} = 1 + t' + (1+t')\, log\, x + \chi_1 + 2\chi_2 x + \ldots \qquad (86)$$

nous trouvons sans grandes difficultés, et poussant l'approximation jusqu'aux termes en $t'^{3/2}$ et η^3,

$$(1+t')\log\frac{1+\frac{\xi\eta}{x''}}{1-\frac{\xi\eta}{x''}} - \frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')\eta - 3\gamma'\eta t' +$$

$$+ 9(\gamma'-\varkappa')v''\eta - \frac{9}{4}(3\gamma'-2\varkappa')\eta^3 + 4\sigma_0\xi\eta + 4\sigma_2\eta x'' = 0. \quad (87)$$

Au même degré d'approximation nous avons d'ailleurs:

$$\log\frac{1+\frac{\xi\eta}{x''}}{1-\frac{\xi\eta}{x''}} = \frac{2\xi\eta}{x''} + \frac{2\xi^3\eta^3}{3x''^3},$$

où, dans le second terme du second membre, on peut faire usage, en toute sécurité, de la première approximation fournie par l'équation (69). Y ayant égard, et multipliant par x'' et divisant par η, on transforme l'équation (87) en:

$$2\xi + 2\xi t' + \frac{9}{32}(2\gamma'-3\varkappa')^3\eta^2 x'' - \frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')x'' - 3\gamma' x'' t' +$$

$$+ 9(\gamma'-\varkappa')v''x'' - \frac{9}{4}(3\gamma'-2\varkappa')\eta^2 x'' + 4\sigma_0\xi x'' + 4\sigma_2 x''^2 = 0. \quad (88)$$

Réduction ultérieure de la troisième relation connodale.
Déduction de l'équation (25) *de la partie descriptive.*

26. Additionnant membre à membre les équations (85) et (88), on trouve maintenant: [1])

$$-\frac{9}{2}t'v'' + \frac{9}{2}t'\eta^2 - \frac{27}{8}v''\eta^2 + \frac{63}{20}\eta^4 - 9(\gamma'-\varkappa')\xi\eta^2 - 9(\gamma'-\varkappa')v''x'' +$$

$$+ \frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')v''\xi + \frac{9}{32}\left[(2\gamma'-3\varkappa')^3 + 16(3\gamma'-2\varkappa')\right]\eta^2 x'' = 0. \quad (89)$$

---

[1]) Il est remarquable que les termes empruntés à $\chi_2 x^2$ s'évanouissent, ce qui a comme conséquence que λ' et δ', c. à d. $\frac{a_2}{a_1}$ et $\frac{b_2}{b_1}$, disparaissent du résultat final. Nous nous sommes convaincus de diverses manières de l'exactitude de cette conclusion.

Si l'on y ajoute l'équation (72), déduite de la deuxième relation connodale, après l'avoir multipliée par v'', on peut diviser par η^2 et l'on obtient:

$$\frac{9}{2}t' - \frac{9}{4}v'' + \frac{63}{20}\eta^2 - 9(\gamma' - \varkappa')\xi + \frac{9}{32}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 + 16(3\gamma' - 2\varkappa')]x'' = 0, \quad (90)$$

ou bien, faisant usage de (69) et résolvant par rapport à v'',

$$v'' = 2t' + \frac{7}{5}\eta^2 + \frac{1}{8}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 24(2\gamma' - 3\varkappa')(\gamma' - \varkappa') + 16(3\gamma' - 2\varkappa')]x'', \quad (91)$$

ou enfin, à l'aide de (73):

$$v'' = -\frac{18}{5}t' + \Big\{\frac{7}{5}[(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] +$$

$$+ \frac{1}{8}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 24(2\gamma' - 3\varkappa')(\gamma' - \varkappa') + 16(3\gamma' - 2\varkappa')]\Big\}x'', \quad (92)$$

d'où, en vertu de (65) et (26), résulte immédiatement l'équation (25).

De cette manière nous avons déterminé le point de départ, ainsi que la tangente en ce point, de la courbe décrite, dans le diagramme (v, x), par le point situé à mi-chemin entre ceux qui représentent les phases coexistantes.

Autre détermination du point de plissement, indépendante de la première.

27. Les formules (73) et (91) permettent aisément une nouvelle détermination du point de plissement. En ce point on a en effet:

$$\eta = 0; \quad x'' = x_P; \quad v'' = v'_P.$$

Or, de (73) résulte immédiatement (47), et (91) donne:

$$v'_P = 2t' + \frac{1}{8}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 24(2\gamma' - 3\varkappa')(\gamma' - \varkappa') + 16(3\gamma' - 2\varkappa')]x_P; \quad (93)$$

et cette équation, mise en rapport avec (47), permet de retrouver (48).

SUR LES AMALGAMES D'ÉTAIN

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Comme il n'y a qu'un petit nombre d'amalgames qui aient été bien étudiés jusqu'ici, j'ai confié à M. VAN HETEREN une étude sur les amalgames d'étain, semblable à celle faite dans le temps par M. BIJL [1]), sur les amalgames de cadmium. Ce sont les principaux résultats des recherches de M. VAN HETEREN que je me propose de communiquer ici.

A l'état liquide l'étain et le mercure sont miscibles en toutes proportions. Ces divers mélanges déposent, à des températures différentes, une phase solide. Les températures où la solidification commence sont représentées, dans la figure ci-dessous, par les deux lignes AC et CB, qui s'entrecoupent en C (0,3 at. % Sn et —34°,5) sous un certain angle.

Comme la courbe CB se termine au point de fusion de l'étain, il faut que la phase solide qui se forme soit de l'étain pur, ou soit formée de cristaux mixtes contenant ce métal comme composante. Une analyse faite à 25° C. apprit que la phase solide, déposée par l'amalgame liquide, contient 94 at. % Sn.

Vu la grande difficulté qu'il y a à obtenir par cette voie des résultats certains, nous avons effectué à 25° des mesures de différences de potentiel entre des amalgames contenant 0,001 à 100 at. % Sn et un autre contenant 16 at. %. Ces mesures ont conduit à ce résultat que les amalgames non saturés prennent un potentiel qui s'élève avec la teneur en étain, jusqu'à ce que l'amalgame soit saturé, à 1,2 at. %. A partir de cette concentration jusqu'à 99 at. % le potentiel ne change plus, ce qui veut dire qu'entre ces limites coexistent deux phases de concentration invariable; l'une d'elles est liquide et contient 1,2 %, l'autre est solide avec 99 at. % d'étain.

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 41, 641, 1902.

On voit ainsi qu'à 25° les cristaux qui se forment sont presque de l'étain pur; il en sera donc de même, à plus forte raison, à des températures plus élevées.

En comparant les valeurs des potentiels à 25° et 50°, pour des amalgames entièrement liquides, nous avons pu calculer la chaleur d'amalgamation. Nous avons notamment trouvé que le passage d'un atome-gramme Sn dans un amalgame liquide contenant 0,01 à 1,00 at. % Sn, c. à d. du mercure presque pur, absorbe environ 3000 cal.

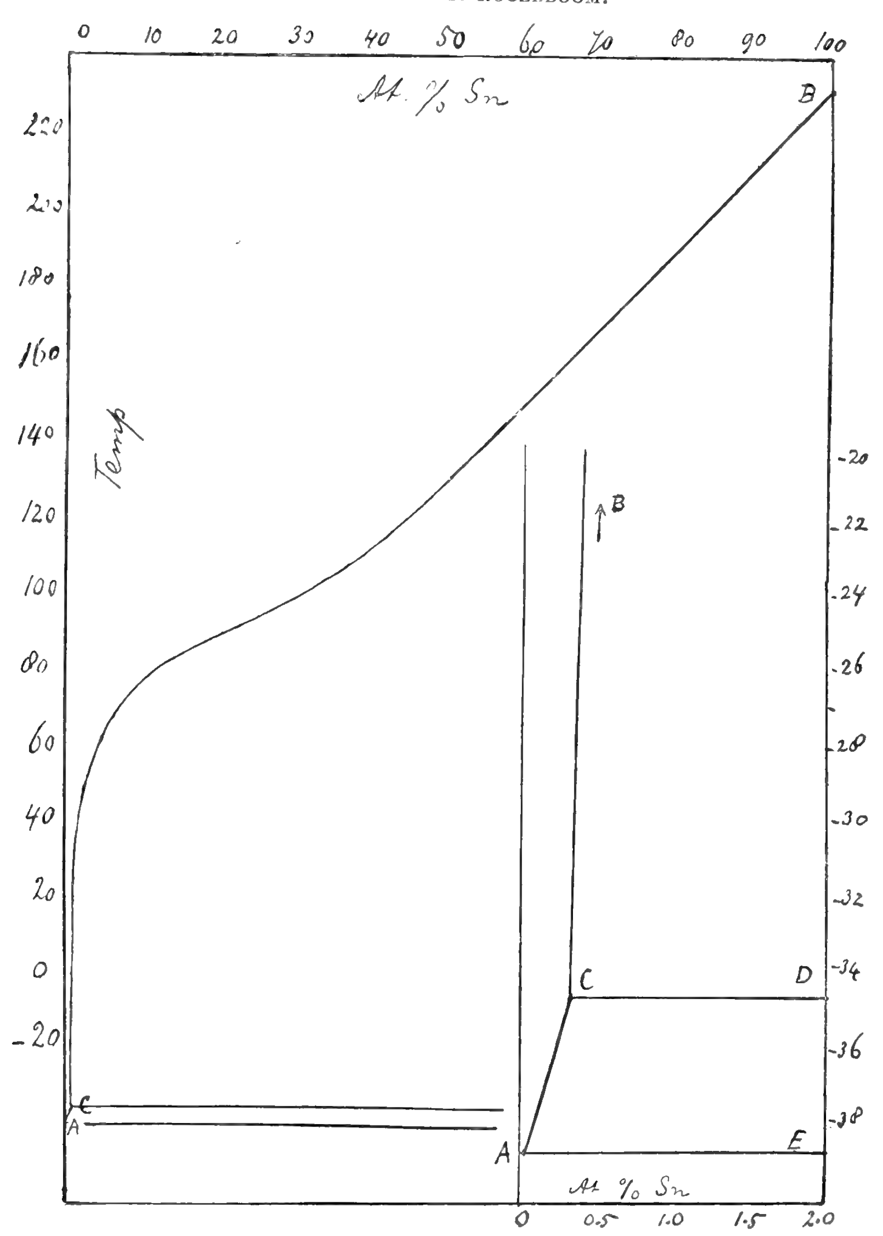
On peut considérer la courbe *CB* comme la courbe des solutions saturées d'étain. Son allure est caractéristique. La portion qui s'étend de 120° au point de fusion de l'étain est presque rectiligne, la portion moyenne présente une augmentation très rapide de la solubilité avec la température, et la portion inférieure au contraire une augmentation très lente, en même temps d'ailleurs qu'une solubilité très faible, de sorte que cette partie de la courbe est très voisine de l'axe Hg. Dans un coin de la figure, cette portion de la courbe ainsi que la suivante, qui s'étend jusqu'au point de congélation du mercure, ont été représentées à une plus grande échelle.

Courbe *BC*.

At. % Sn.	Temp.	At. % Sn.	Temp.
100	231°,6	20,37	90°,0
89,95	211 ,6	10,79	79 ,7
76,62	183 ,7	5,17	65 ,2
61,44	155 ,2	1,20	25 ,0
49,99	133 ,4	0,60	0 ,0
35,33	107 ,4	0,36	— 18 ,8
28,96	99 ,0	0,30	— 34 ,5

L'inflexion particulièrement rapide de la portion moyenne de la courbe *BC* fait prévoir que les mélanges liquides de Sn + Hg se sépareraient en deux couches, à des températures plus basses encore, s'il ne se formait pas de phase solide.

Quand on refroidit jusqu'au-dessous de — 34°,5 on constate à cette température, pour tous les amalgames contenant 0,3 à 85 % d'étain,



une transformation accompagnée d'un dégagement notable de chaleur et d'une diminution de volume sensible. Vers des concentrations plus élevées d'étain, elle devient d'abord plus forte pour s'affaiblir ensuite.

Le maximum est atteint vers 50 %. Cette transformation a lieu suivant la ligne *CD* de la figure; cette ligne s'étend donc au moins jusqu'à 85 %.

Par cette transformation prend naissance une nouvelle phase solide, qui coexiste aussi avec la deuxième courbe de fusion *CA*. L'existence d'un maximum d'intensité vers 50 % fait supposer qu'il se forme des cristaux mixtes dont la composition est d'environ 50 %. La modification d'étain, présente dans ces cristaux, doit être différente de l'étain pur.

Entre — 34°,5 et — 38°,5 ces cristaux mixtes continuent encore à se séparer de la solution mère (qui se déplace suivant *CA*), ce qui est accompagné d'une dilatation. Cette variation de volume s'affaiblit à mesure que la teneur en étain s'élève et elle disparaît vers 75 %. La température — 38°,6 n'est pas seulement le point de congélation du mercure, mais c'est aussi la limite des points de solidification de tous les amalgames jusqu'à ± 60 % Sn. (ligne *AE*). Comme la ligne *CA* des solutions saturées se termine également en ce point, il semble qu'au point de congélation de Hg la solubilité de l'étain soit devenue nulle, de sorte qu'il ne s'y solidifierait pas un mélange eutectique, mais uniquement le mercure restant.

Ce point *A* présente néanmoins tous les caractères d'un point eutectique, puisque non seulement la ligne *AE* est horizontale, mais aussi parce que tous les mélanges, jusqu'à 60 % Sn, restent à cette température pendant un temps plus ou moins long, ce qui prouve qu'il y a un résidu liquide qui se solidifie complètement.

Au sujet de la nature de la modification d'étain qui se présente dans les cristaux mixtes au-dessous de — 34°,5, nous sommes encore complètement dans l'incertitude, surtout parce qu'on n'est pas encore parvenu jusqu'ici à reconnaître de quelle façon se comporte, dans les amalgames, la modification grise, qui peut exister au-dessous de 20° C.

On peut toutefois déduire de la diminution de volume, qui accompagne les diverses transformations à — 34°,5 et à des températures plus basses, que le volume spécifique de cet étain doit être plus petit que celui de l'étain gris et plus grand que celui de l'étain liquide, donc aussi plus grand que celui de l'étain ordinaire.

L'ALLURE DES COURBES DE FUSION D'ALLIAGES SOLIDES ET D'AMALGAMES,

PAR

J. J. VAN LAAR.

I. Dans ses recherches sur les amalgames d'étain, M. VAN HETEREN [1]) a observé une courbe de fusion [2]) sur une étendue beaucoup plus grande que toutes celles étudiées jusqu'ici (notamment depuis 0 jusqu'à environ 100 at. % de mercure). Cela doit surtout être attribué à cette circonstance, que les points de fusion des deux métaux sont très différents: 231°,6 C. pour l'étain et —38°,6 pour le mercure. Il en résulte que la courbe de fusion de l'étain rencontre celle du mercure pratiquement à 100 at. % de mercure, de sorte que la courbe de fusion du mercure n'a même pas été observée. Nous voyons ainsi, pour la première fois, une courbe de fusion dans tout son parcours, et la question se pose maintenant de savoir si l'allure trouvée par M. VAN HETEREN pouvait être prévue théoriquement.

Nous pouvons répondre affirmativement à cette question. Commençons par faire, au sujet des potentiels moléculaires μ et μ_1 de l'étain à l'état solide, et à l'état liquide dans l'amalgame, l'hypothèse la plus simple possible, savoir

$$\left.\begin{aligned} \mu &= e - c\,T - (k_1 + R)\,T \log T \\ \mu_1 &= e_1 - c_1\,T - (k_1 + R)\,T \log T + RT \log (1 - x) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

(k_1 étant la chaleur spécifique pour un volume infiniment grand). Nous admettons par là que les cristaux, qui se séparent de l'amalgame, sont de l'étain pur et non des cristaux mixtes, — une hypothèse que l'expérience a à peu près confirmée —, et en second lieu que les grandeurs e

[1]) Dissertation, Amsterdam 1902. Voir aussi la note précédente de M. BAKHUIS ROOZEBOOM.

[2]) Dissertation, p. 18.

(énergies) ne sont pas fonctions de x. Nous abandonnerons tantôt ces hypothèses simplificatives, et nous ferons voir alors qu'un calcul plus exact des fonctions μ et μ_1 modifie *quantitativement*, mais non *qualitativement*, l'allure des courbes de fusion. Ce que nous nous proposons de faire voir immédiatement, c'est que l'allure toute entière, représentée par la fig. 1, est déjà rendue qualitativement par les équations (1), par suite de *l'allure de la fonction logarithmique* $log\,(1-x)$.

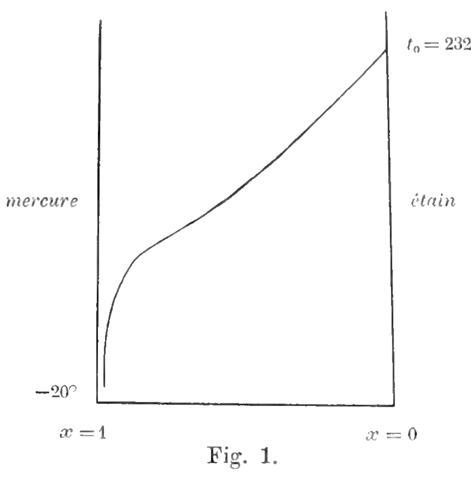


Fig. 1.

Egalant les deux potentiels, opération par laquelle les termes $(k_1 + R)$ $T\,log\,T$ disparaissent, on obtient notamment:

$$(e_1 - e) - (c_1 - c)\,T = -RT\,log\,(1-x),$$

ou bien, posant $e_1 - e = q$ (chaleur de fusion de l'étain solide en passant dans l'amalgame) et $c_1 - c = \gamma$:

$$q - \gamma T = -RT\,log\,(1-x),$$

d'où il suit:

$$T = \frac{q}{\gamma - R\,log\,(1-x)}. \qquad (2)$$

Telle est la forme la plus simple de la courbe de fusion.

Introduisons la temperature de fusion T_0 de l'étain pur. Posant à cet effet $x = 0$, nous obtenons:

$$T_0 = \frac{q}{\gamma},$$

de sorte que nous pouvons écrire:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{q} \log(1-x)} = \frac{T_0}{1 - \theta \log(1-x)}, \tag{3}$$

où nous avons posé, pour abréger, $\theta = \frac{RT_0}{q}$.

On voit immédiatement que, par développement de la fonction logarithmique, cette formule devient, pour de petites valeurs de x:

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0}{q} x};$$

c. à d.

$$T_0 - T = \frac{RTT_0}{q} x,$$

ce qui est la formule bien connue de VAN 'T HOFF pour des solutions très diluées. Mais, dès que les solutions ne sont plus très diluées, il n'est plus permis de se contenter d'un ou de deux termes du développement de $\log(1-x)$, et l'on doit conserver intégralement cette fonction.

Je vais maintenant faire voir que réellement la relation approchée

$$T = \frac{T_0}{1 - \theta \log(1-x)}$$

rend déjà qualitativement l'allure trouvée.

Pour $\frac{dT}{dx}$ nous trouvons:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_0}{(1 - \theta \log(1-x))^2} \cdot \frac{\theta}{1-x}.$$

Pour $x = 0$, T devient T_0, et on a $T = 0$ pour $x = 1$, ce qui s'accorde déjà avec l'allure continuellement descendante de la courbe vers $x = 1$; on voit de plus que, pour $x = 0$:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -T_0\theta = -\frac{RT_0^2}{q},$$

c. à d. la valeur limite donnée par M. VAN 'T HOFF, tandis que pour $x=1\ \frac{dT}{dx}=-\infty$. On pourrait encore se demander si la courbe doit présenter un point d'inflexion. Dans le cas étudié par M. VAN HETEREN, une pareille inflexion est nettement accusée vers $x=0{,}8$; il se pourrait toutefois que l'allure fût celle de la fig. 2, où je n'ai pas représenté de point d'inflexion. Cherchons à cet effet la valeur de $\frac{d^2T}{dx^2}$.

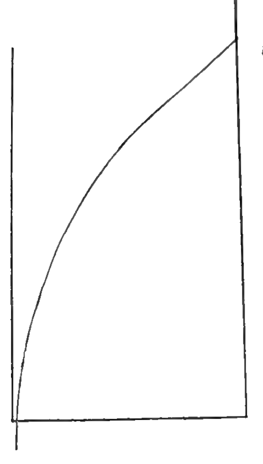


Fig. 2.

$$\frac{d^2T}{dx^2}=\frac{2\,T_0}{(1-\theta\,log(1-x))^3}\frac{\theta^2}{(1-x)^2}-\frac{T_0}{N^2}\frac{\theta}{(1-x)^2}=\frac{T_0}{N^2}\frac{\theta}{(1-x)^2}\left[\frac{2\theta}{N}-1\right].$$

On voit donc que $\frac{d^2T}{dx^2}$ s'annulle lorsque $2\theta=N$, c. à d. quand

$$1-\theta\,log(1-x)=2\theta$$

ou

$$-log(1-x)=2-\frac{1}{\theta}.$$

Comme $\theta=\frac{RT_0}{q}$ doit être positif, nous voyons que le point d'inflexion ne peut se présenter que pour une valeur de θ comprise entre $1/2$ et ∞. Pour $\theta=1/2$ nous trouvons $x=0$, pour $\theta=\infty\ x=0{,}865$. Une inflexion pour une valeur plus élevée de x ne serait possible que moyennant une valeur négative de θ (θ compris entre $-\infty$ et 0, ce qui correspondrait à une valeur de x comprise entre $0{,}865$ et 1). Mais *il n'y a pas* d'inflexion quand $\theta<1/2$, c. à d. quand

$$q>2\,RT_0,$$

ou bien, en calories-grammes

$$q>4\,T_0;$$

ce qui dans notre cas, où $T_0=505$, reviendrait à $q>2000$ cal. gr.

Mais il est évident que cette dernière conclusion sera modifiée par l'adjonction des termes correctifs nécessaires à la formule approchée (3). On voit toutefois que *la possibilité de l'existence d'un point d'inflexion* est déjà exprimée par la simple formule (3), c. à d. par la seule allure de la fonction $log\,(1-x)$.

II. Nous allons établir maintenant une relation plus exacte que (3).

Dans une conférence que j'eus avec lui, M. VAN DER WAALS attira mon attention sur une expression pour le terme correctif de μ_1, qui pourrait être considérée comme assez approchée [1]). Cette expression est:

$$\frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2}.$$

Après avoir fait voir (p. 98) que ce terme correctif est réellement de l'ordre x^2, et fait remarquer que le coefficient de x^2 (dans le cas qu'il considérait) n'était pas constant, mais devenait plus petit à mesure que x devenait plus grand (p. 104), il est arrivé à l'expression approchée précédente (pp. 124 et 125), par analogie avec une relation empirique de THOMSEN.

Bien que M. VAN DER WAALS ait déjà donné brièvement la déduction de sa formule, il n'est peut-être pas inutile de la reproduire ici encore une fois. La chose en vaut d'autant plus la peine, que dans un grand nombre de formules — relatives à l'abaissement du point de congélation, à l'élévation du point d'ébullition, au changement de tension de vapeur etc. — on rencontre toujours *la même* grandeur importante $\mu_1-(\mu_1)_{x=0}$. Si donc cette grandeur est une fois pour toutes exactement connue, on peut mieux comprendre un grand nombre de problèmes ayant rapport à des mélanges binaires.

Le potentiel thermodynamique *total* étant représenté par

---

[1]) Ces *Archives*, (1), 26, 91, 1892. Voir aussi plusieurs passages dans *Cont.* II, e. a. pp. 43—45, 148, 152.

Il y a quelque temps M. VAN DER WAALS est revenu sur cette question dans ses „Systèmes ternaires" (ces *Archives*, (2), 7, 343, 1902). Là il donne une expression plus générale et plus exacte, contenant la température et la pression critiques du mélange (voir spécialement pp. 402 et suiv.).

$$\zeta = -\Sigma(n_1 k_1)\, T(\log T - 1) + \Big[\Sigma(n_1 (e_1)_0) - T\Sigma(n_1(\eta_1)_0)\Big] -$$
$$-\Big[\int p dV - pV\Big] + RT\Sigma(n_1 \log n_1),$$

on obtient pour potentiel *moléculaire* de la composante n_1:

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} = -k_1 T(\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] -$$
$$-\Big[\frac{\partial}{\partial n_1}\int p dV - p\frac{\partial V}{\partial n_1}\Big] + RT + RT \log n_1.$$

A l'aide de

$$p = \frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

on trouve maintenant:

$$\int p dV = \Sigma n_1 . RT \log(V - b) + \frac{a}{V},$$

donc

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\int p dV = RT \log(V - b) + \frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{V - b}\frac{\partial(V - b)}{\partial n_1} - \frac{a}{V^2}\frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{1}{V}\frac{\partial a}{\partial n_1}.$$

Retranchant

$$p\frac{\partial V}{\partial n_1} = \Big[\frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\Big]\frac{\partial V}{\partial n_1},$$

il vient:

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\int p dV - p\frac{\partial V}{\partial n_1} = RT \log(V - b) - \frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{V - b} b_1 + \frac{2}{V}(n_1 a_1 + n_2 a_{12}).$$

J'ai posé $a = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$, et pour b j'ai pris la relation linéaire $b = n_1 b_1 + n_2 b_2$, bien entendu dans le cas de *deux* composantes.

L'expression de μ_1 devient ainsi:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log(V - b) - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] +$$
$$+ \frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{V - b} b_1 - \frac{2}{V}(n_1 a_1 + n_2 a_{12}) + RT \log n_1. \qquad (4)$$

Posant maintenant $n_1 = 1 - x$, $n_2 = x$, il vient:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log(V - b) - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] +$$
$$+ \frac{RTb_1}{V - b} - \frac{2}{V}[(1 - x) a_1 + x a_{12}] + RT \log(1 - x).$$

Pour déterminer maintenant la fonction complète de x — à part le terme $RT\,log(1-x)$ — nous allons chercher la valeur de

$$\frac{RTb_1}{V-b} - \frac{2}{V}\left[(1-x)\,a_1 + x\,a_{12}\right].$$

Nous supposerons notamment que, en comparaison de ces deux expressions, le terme avec $log(V-b)$ ne varie que fort peu avec x. Si l'on pose $p=0$ dans l'équation d'état, ce qui est certainement permis pour des phases liquides, le terme $\frac{RT}{V-b}$ peut être remplacé par $\frac{a}{V^2}$, et l'expression précédente devient:

$$\frac{((1-x)^2 a_1 + 2x(1-x)\,a_{12} + x^2 a_2)\,b_1}{V^2} - \frac{2((1-x)\,a_1 + x\,a_{12})}{V}.$$

Remplaçant encore V par b, ce qui est approximativement permis pour des liquides à basse température, on obtient:

$$\frac{((1-x)^2a_1+2x(1-x)\,a_{12}+x^2a_2)b_1 - 2((1-x)a_1+xa_{12})((1-x)b_1+xb_2)}{b^2},$$

ou, toutes réductions faites:

$$\frac{-a_1((1-x)^2 b_1 + 2x(1-x)\,b_2) - 2\,a_{12}\,x^2b_2 + a_2x^2\,b_1}{b^2},$$

ce que l'on peut encore écrire:

$$-\frac{a_1}{b_1} + \frac{a_1 b_2{}^2 - 2\,a_{12}\,b_1 b_2 + a_2 b_1{}^2}{b_1\,b^2}\,x^2.$$

Nous obtenons en définitive l'expression approchée suivante:

$$\mu_1 = -k_1\,T(log\,T-1) - RT(log(V_1-b_1)-1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] -$$
$$-\frac{a_1}{b_1} + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT\,log(1-x),$$

où nous avons posé

$$a_1 b_2{}^2 - 2\,a_{12}\,b_1 b_2 + a_2 b_1{}^2 = A.$$

Pour l'expression correspondante de μ_2 on trouve évidemment:

$$\mu_2 = -k_2\,T(log\,T-1) - RT(log(V_2-b_2)-1) + [(e_2)_0 - T(\eta_2)_0] -$$
$$-\frac{a_2}{b_2} + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT\,log\,x.$$

Comme (laissant p de côté) l'équation d'état donne:

$$V - b = \frac{RTV^2}{a} = \frac{R\,T\,b^2}{a},$$

donc $log\,(V_1 - b_1) = log\,\frac{Rb_1^{\,2}}{a_1} + log\,T$, on peut écrire en général:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= e_1 - c_1\,T - (k_1 + R)\,T\,log\,T + \alpha_1\,\frac{x^2}{(1+rx)^2} + R\,T\,log\,(1-x)\\ \mu_2 &= e_2 - c_2\,T - (k_2 + R)\,T\,log\,T + \alpha_2\,\frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2} + R\,T\,log\,x\end{aligned}\right\}. \quad (5)$$

Dans ces expressions, nous avons posé

$$e_1 = (e_1)_0 - \frac{a_1}{b_1}, \qquad e_2 = (e_2)_0 - \frac{a_2}{b_2},$$

$$c_1 = (\varkappa_1)_0 - (k_1 + R) + R\,log\,\frac{Rb_1^{\,2}}{a_1}, \qquad c_2 = (\varkappa_2)_0 - (k_2 + R) + R\,log\,\frac{Rb_2^{\,2}}{a_2},$$

en même temps que

$$\frac{A}{b_1^{\,3}} = \alpha_1 \quad \text{et} \quad \frac{A}{b_2 b_1^{\,2}} = \alpha_2\,,$$

et encore

$$\frac{-b_1 + b_2}{b_1} = r.$$

Remarque. La grandeur $\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1}$ peut aussi s'obtenir en effectuant l'opération $\mu_1 = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}$. Pour le terme $-\int p\,dV + pV$, qui entre dans ζ, on peut écrire $-\int p\,dV = -R\,T\,log\,(V - b) - \frac{a}{V}$. On peut donc obtenir la fonction de x demandée en calculant $(V = b)$

$$-\left(\frac{a}{b} - x\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{b}\right)\right),$$

une expression pour laquelle on trouve comme tantôt:

$$-\frac{a_1}{b_1} + \frac{a_1 b_2^{\,2} + a_2 b_1^{\,2} - 2\,a_{12} b_1 b_2}{b_1\,b^2}\,x^2.$$

Les deux méthodes de calcul sont évidemment identiques. La dernière a cet avantage qu'on reconnaît immédiatement que la dérivée du terme correctif par rapport à x, c. à d. $\frac{2Ax}{b^3}$, n'est autre que $x\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{b}\right)$, de sorte que

$$\frac{1}{x}\frac{\partial \mu'_1}{\partial x} = -\frac{1}{1-x}\frac{\partial \mu'_2}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \zeta'_1}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{2A}{b^3},$$

où nous représentons par ζ', μ'_1 et μ'_2 les grandeurs ζ, μ_1 et μ_2 où l'on a négligé les termes en $log(1-x)$ et $log\, x$. Quant à la grandeur $\mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial x}$, qu'on se rappelle qu'on peut aussi l'obtenir en effectuant l'opération $\mu_2 = \zeta + (1-x)\frac{\partial \zeta}{\partial x}$.

Remarquons encore que, pour des électrolytes et d'autres solutions aqueuses, M. VAN DER WAALS a toujours trouvé (l. c. p. 101) que α_1 était *négatif*. Or, il est clair que si l'on pouvait poser $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, le coefficient α_1 serait égal à $\frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1{}^3}$, donc toujours *positif* (ainsi que je l'ai observé pour les amalgames d'étain). Il semble donc que, quand une des composantes est une substance *en voie d'association* (comme l'eau) ou *dissociée électrolytiquement*, il *n'est pas* permis de poser, avec M. BERTHELOT, $a_1 a_2 = a_{12}{}^2$, indépendamment d'ailleurs de cette circonstance que, dans ces cas, a_1 et a_2, pas plus que b_1 et b_2, ne peuvent être considérés comme constants.

Nous avons maintenant, pour l'étain à l'état solide:

$$\mu = e - c\,T - (k_1 + R)\,T\,log\,T,$$

et pour l'étain dans l'amalgame liquide:

$$\mu_1 = e_1 - c_1 T - (k_1 + R)\,T\,log\,T + \frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT\,log(1-x). \quad (6)$$

Egalant ces deux potentiels on trouve, comme au § I:

$$q_0 - \gamma T = -\frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx^2)} - RT\,log(1-x),$$

d'où

$$T = \frac{q_0 + \dfrac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2}}{\gamma - R\,log(1-x)}. \tag{7}$$

Pour $x = 0$, cette expression donne

$$T_0 = \frac{q_0}{\gamma},$$

et nous pouvons de nouveau écrire:

$$T = T_0 \frac{1 + \dfrac{1}{q_0}\dfrac{\alpha_1 x^2}{(1+rx^2)}}{1 - \dfrac{RT_0}{q_0} log(1-x)},$$

ou bien, introduisant $\dfrac{\alpha_1}{q_0} = \alpha$, et $\dfrac{RT_0}{q_0} = \theta$:

$$T = T_0 \frac{1 + \dfrac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \theta\, log(1-x)}. \tag{8}$$

Telle est l'expression plus exacte qui doit remplacer la simple relation (3).

III. Nous allons montrer maintenant que la formule trouvée reproduit *quantitativement*, d'une manière satisfaisante, les valeurs de T observées par M. VAN HETEREN. Comme $-\left(\dfrac{dT}{dx}\right)_0 = T_0\theta$, il est possible de déduire θ avec grande exactitude de l'allure initiale de la courbe de fusion. Des valeurs de T, correspondant à $x = 0$ at. $\%$ de mercure (étain pur), $x = 0{,}1005$, $x = 0{,}1716$ et $x = 0{,}2338$ [1]), on déduit $-\dfrac{dT}{dx}$ = environ 200. Les déterminations de MM. HEYCOCK et NEVILLE, effectuées entre $x = 0$ et $x = 0{,}1$, fournissent d'ailleurs également $-\dfrac{dT}{dx} = 200$. Pour θ nous pouvons donc admettre la valeur ($T_0 = 273{,}15 + 231{,}63 = 504{,}8$):

$$\theta = 0{,}396.$$

[1]) Voir la note précédente de M. BAKHUIS ROOZEBOOM, p. 261.

Si l'on prend maintenant pour α et r les valeurs suivantes (déduites des observations relatives à des valeurs plus élevées de x):

$$\alpha = 0{,}0453, \qquad r = -0{,}74,$$

on obtient

$$T = T_0 \frac{1 + \dfrac{0{,}0453\, x^2}{(1 - 0{,}74\, x)^2}}{1 - 0{,}396\, log\, (1 - x)}, \tag{9}$$

d'où l'on déduit les valeurs suivantes de T.

x	x^2	Dénominateur $1 - \theta\, log\, (1 - x)$	αx^2	$(1 + rx)^2$	Numérateur $1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$	$T - 273°{,}15$ calculé.	id. observé.	Δ
0,1005	0,0101^0	1,0420	0,00045^8	0,8567	1,0005	211,6	211,6	0
0,1716	0,0294^5	1,0745	0,00133^4	0,7621	1,0018	197,5	198,6	— 1,1
0,2338	0,0546^6	1,1054	0,00247^6	0,6839	1,0036	185,2	183,7	+ 1,5
0,2969	0,0881^5	1,1395	0,00399^3	0,6089	1,0066	172,8	173,0	— 0,2
0,3856	0,1487	1,1930	0,00673^6	0,5108	1,0132	155,6	155,2	+ 0,4
0,5001	0,2501	1,2745	0,01133	0,3968	1,0286	134,3	133,4	+ 0,9
0,5973	0,3568	1,3602	0,01616	0,3114	1,0519	117,3	115,2	+ 2,1
0,6467	0,4182	1,4119	0,01894	0,2719	1,0697	109,3	107,4	+ 1,9
0,6754	0,4562	1,4456	0,02067	0,2502	1,0826	105,0	103,4	+ 1,6
0,6813	0,4642	1,4528	0,02103	0,2458	1,0856	104,0	102,4	+ 1,6
0,7104	0,5047	1,4907	0,02286	0,2250	1,1016	99,9	99,0	+ 0,9
0,7155	0,5119	1,4978	0,02319	0,2214	1,1048	99,2	98,8	+ 0,4
0,7477	0,5591	1,5454	0,02533	0,1995	1,1270	95,0	95,4	— 0,4
0,7547	0,5696	1,5565	0,02580	0,1949	1,1324	94,1	94,0	+ 0,1
0,7963	0,6341	1,6301	0,02873	0,1687	1,1703	89,3	90,0	— 0,7
0,8189	0,6706	1,6767	0,03038	0,1552	1,1957	86,8	88,4	— 1,6
0,8921	0,7958	1,8817	0,03605	0,1155	1,3121	78,9	79,7	— 0,8
0,9183	0,8993	2,1731	0,04074	0,0889^8	1,4579	65,5	65,2	+ 0,3

On voit que l'accord est très bon; l'écart moyen est d'environ 0°,9. L'expression proposée par M. VAN DER WAALS pour le terme correctif rend donc fort bien l'allure de la courbe de fusion dans toute son étendue, c. à d. depuis 212° jusqu'à 65°. Elle reproduit même, d'une manière satisfaisante, les quatre observations à des températures plus

basses encore [1]), ainsi qu'on le reconnaît au tableau suivant. Dans ces quatre dernières observations les valeurs de x et t ont été déterminées par l'analyse de la phase liquide, en équilibre avec la phase solide à une température donnée.

x	x^2	Dénominateur.	αx^2	$(1+rx)^2$	Numérateur.	$T-273°,15$ calculé.	id. observé.	Δ
0,9879	0,9759	2,7482	0,04421	$0{,}0723^{1}$	1,6114	22,9	25,0	—2,1
0,9903	0,9807	2,8357	0,04443	$0{,}0714^{0}$	1,6223	15,7	15,0	+0,7
0,9941	0,9882	3,0326	0,04477	$0{,}0699^{1}$	1,6403	— 0,1	0,0	—0,1
0,9964	0,9928	3,2282	0,04497	$0{,}0690^{1}$	1,6516	— 14,9	—18,8	+3,9

L'accord est même surprenant, si l'on songe que dans cette région la courbe de fusion est presque verticale, de sorte qu'une variation presque insensible de x entraîne ici une variation de T qui peut atteindre plusieurs degrés. On ne peut pas oublier non plus qu'ici doit se faire sentir l'influence de la composition de l'étain qui se sépare du mélange. En effet, cet étain n'est plus pur, mais contient au moins 1 %, peut-être même 6 % de mercure.

IV. Considérons à présent la formule

$$T = T_0 \frac{1 + 0{,}0453\left(\frac{x}{1 - 0{,}74\,x}\right)^2}{1 - 0{,}396\,log(1 - x)}$$

d'un peu plus près. Pour de faibles valeurs de x elle devient:

$$T = T_0 \frac{1 + 0{,}0453\,x^2}{1 + 0{,}396\,(x + {}^1/_2\,x^2)} = T_0\,[1 - 0{,}396\,x + 0{,}004\,x^2].$$

Le coefficient de x^2 étant *par hasard* presque égal à zéro, la courbe de fusion présente *dans ce cas* une allure presque *rectiligne* sur une assez grande étendue (de 232° à 120°). En général une telle particularité exige que $\theta^2 - {}^1/_2\,\theta + \alpha$ soit nul ou du moins très petit.

Comme dans le cas d'équilibre entre l'étain solide et l'étain dans l'amalgame on a $\mu = \mu_1$, ou bien

[1]) Voir Bakhuis Roozeboom, l. c. p. 261.

$$-\mu + \mu_1 = 0,$$

on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\mu + \mu_1) + \frac{\partial}{\partial x}(-\mu + \mu_1)\frac{dx}{dT} = 0.$$

Or, d'après un théorème connu, $\frac{\partial}{\partial T}(-\mu+\mu_1) = -\frac{q}{T}$. D'ailleurs μ, le potentiel moléculaire de la phase solide, est indépendant de x, de sorte que

$$-\frac{q}{T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial x}\frac{dx}{dT} = 0,$$

et par conséquent:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T}{q}\frac{\partial \mu_1}{\partial x}.$$

On voit ainsi que, pour le cas où la phase solide ne contient pas de mercure, ce qui est le cas ici, $\frac{dT}{dx}$ ne peut être nul que si $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$. Mais alors la phase liquide est *instable* et nous nous trouvons sur la courbe spinodale, de sorte que l'amalgame liquide devrait déjà depuis longtemps s'être scindé en deux phases de composition différente.

Or, $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ peut s'annuler, — donc aussi $\frac{dT}{dx}$ —, pour *deux* valeurs de x; dans ce cas il y a donc toujours deux tangentes horizontales. A la limite on obtient évidemment un point d'inflexion avec une tangente horizontale unique.

Comme

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{T}{q}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} + \frac{\partial \mu_1}{\partial x}\frac{d}{dx}\left(\frac{T}{q}\right),$$

on voit que ce cas limite se présente quand

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}$$

sont nuls à la fois. Or,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -\frac{RT}{1-x} + \frac{2A}{b_1{}^3}\frac{x}{(1+rx)^3} \text{ et } \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{RT}{(1-x)^2} + \frac{2A}{b_1{}^3}\frac{1-2rx}{(1+rx)^4},$$

de sorte que ce point d'inflexion est déterminé par les relations

$$\frac{x(1-x)}{(1+rx)^3} = \frac{RT}{2\alpha_1} \text{ et } \frac{(1-x)^2(1-2rx)}{(1+rx)^4} = \frac{RT}{2\alpha_1}.$$

Par division on trouve:

$$x(1+rx)=(1-x)(1-2rx),$$

ou

$$rx^2-2(1+r)x+1=0.$$

Aussi bien pour r négatif que pour r positif on en déduit :

$$x_c=\frac{1+r-\sqrt{1+r+r^2}}{r}, \qquad (a)$$

où x_c représente la valeur de x qui correspond au point d'inflexion. Cette valeur de x_c peut varier de $^1/_2$ $(r=0)$ à 1 $(r=-1)$, quand r est *négatif*. Par contre, si r est *positif*, x varie de $^1/_2$ $(r=0)$ à 0 $(r=\infty)$. Le signe $+$ devant $\sqrt{1+r+r^2}$ conduirait dans les deux cas à des valeurs impossibles de x_c.

Nous avons en outre:

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3}=\frac{RT}{2\alpha q_0}=\frac{RT_0}{q_0}\cdot\frac{1}{2\alpha}\cdot\frac{T}{T_0}=\frac{\theta}{2\alpha}\frac{T}{T_0},$$

d'où, remplaçant $\frac{T}{T_0}$ par sa valeur (8):

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3}\gtreqless\frac{\theta}{2\alpha}\cdot\frac{1+\frac{\alpha x_c^2}{(1+rx_c)^2}}{1-\theta\, log(1-x_c)},$$

où le signe inférieur se rapporte à des états pour lesquels $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}<0$, c. à d. *stables*. Il en résulte:

$$2\alpha\frac{x_c(1-x_c)}{1+rx_c}(1-\theta\, log(1-x_c))\gtreqless\theta\,[(1+rx_c)^2+\alpha x_c^2].$$

On déduit maintenant de l'équation qui a donné (a):

$$1+rx_c=3\,\frac{1-x_c}{2-x_c},$$

de sorte que l'on a aussi :

$$\frac{2}{3}\alpha x_c(2-x_c)^3(1-\theta\, log\,(1-x_c)) \lesseqgtr \theta[9(1-x_c)^2+\alpha x_c^2(2-x_c)^2],$$

et par conséquent

$$\alpha \lesseqgtr \frac{27\,\theta(1-x_c)^2}{x_c(2-x_c)^2[2(2-x_c)(1-\theta\, log\,(1-x_c))-3\theta x_c]}. \qquad (b)$$

Si donc α est égal ou supérieur à cette valeur, on trouve sur la courbe de fusion un ou deux points où $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=0$.

De l'expression précédente de $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$ il résulte immédiatement que si A, donc α, était *négatif*, $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$ ne pourrait jamais s'annuler, voire même prendre une valeur positive. L'existence d'états *instables* sur la courbe de fusion ne peut donc être attendue que pour des valeurs *positives* de α; encore faut-il que α *atteigne* ou *dépasse* la valeur (b).

Combinant les relations (a) et (b), on obtient la condition de *stabilité* des phases le long de la courbe de fusion *toute entière*.

Dans notre exemple $r=-0{,}74$ et (a) donne $x_c=0{,}863$. L'équation (b) donne en outre, avec $\theta=0{,}396$,

$$\alpha \lesseqgtr \frac{27\times0{,}396\times(0{,}137)^2}{0{,}863\times(1{,}137)^2[2\times1{,}137(1-0{,}396\,log\,0{,}137)-3\times0{,}396\times0{,}863]},$$

c. à d.

$$\alpha \lesseqgtr \frac{0{,}180}{2{,}274\times1{,}787-1{,}025} \text{ ou } \lesseqgtr \frac{0{,}180}{3{,}04} \text{ ou } \lesseqgtr 0{,}0592.$$

Dans notre cas $\alpha=0{,}0453$, de sorte que nous nous trouvons partout dans la région stable (ainsi qu'on le reconnaît d'ailleurs à la forme de la courbe de fusion observée). Si α avait eu la valeur 0,059, nous aurions obtenu un point d'inflexion avec tangente horizontale, et si α avait été supérieur à 0,059 nous aurions vu la courbe de fusion présenter en deux points une tangente horizontale. Ce dernier cas n'est évidemment pas réalisable, et l'amalgame liquide homogène se séparerait alors en deux phases liquides hétérogènes de composition différente [1]).

[1]) Il n'est peut-être pas sans intérêt de remarquer que, quand la phase *solide* est une *solution solide* des deux composantes, l'existence d'un point d'inflexion à tangente *horizontale* dans la courbe de fusion indique encore toujours qu'il y a des états *instables*. En effet, d'après la relation générale

Une autre question est celle ci: pour quelles valeurs de x et T a-t-on pour la première fois $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ — c. à d. où le pli commence-t-il, sans

---

$$\frac{dT}{dx} = T \frac{(x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}}{w_{21}},$$

$\frac{dT}{dx}$ ne peut s'annuler qu'en *un seul* point avec $x_2 - x_1$, mais en *deux* points avec $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x^2}$, donc dans le cas limite, en *deux points coïncidents*, formant un point d'inflexion à tangente horizontale. M. DE VISSER croit avoir observé un pareil point chez des mélanges d'acide stéarique et d'acide palmitique (*Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas*, (2), 2, nos. 2 et 4, 1898). Il n'est évidemment pas impossible que l'on se trouve ici dans un cas où la grandeur α ait précisément la valeur (b). Comme la courbe des points de solidification extrêmes présente également un tel point d'inflexion dans ce voisinage, il faut que les conditions $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ et $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} = 0$ soient satisfaites à peu près *simultanément* sur les deux lignes, une circonstance qui en augmente encore le caractère fortuit, puisqu'il faut dans ces conditions que pour la phase *solide* aussi la valeur de α soit toute particulière. Nous devons faire remarquer à ce propos qu'en général la simultanéité des conditions $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ et $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} = 0$ pour les *deux* phases n'exige pas $x_1 = x_2$. La dernière circonstance exige en effet $\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}$. C'est donc un nouvel hasard que les deux points d'inflexion semblent coïncider. Mais de cette coïncidence-là une raison peut être donnée ici. L'équation d'où se déduit (a), savoir $rx^2 - 2(1 + r)x + 1 = 0$, donne $x = 1/2$ pour $r = 0$. Or, M. DE VISSER a observé les deux points d'inflexion vers $x = 1/2$ $(= 0{,}525)$, de sorte que r est à peu près nul, aussi bien dans la phase solide que dans la phase liquide (donc $b_1 = b_2$). Et dans ce cas il *faut* que les valeurs de x soient les mêmes pour les deux points d'inflexion, c. à d. toutes deux $= 1/2$.

Dans le cas étudié par M. DE VISSER, il *se peut* donc qu'il y ait eu coïncidence fortuite des deux points d'inflexion. Il faut alors, eu égard à $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2} = 0$ et $\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2} = 0$, que la phase *liquide* aussi bien que la phase *solide* se soient séparées en deux couches, de composition *identique* il est vrai. Mais le plus faible retard dans les phénomènes de solidification aurait dû causer un déplacement vers l'intérieur du pli, et les deux phases auraient dû se scinder en deux couches de composition *quelque peu différente*. Il me semble toutefois plus probable que les courbes présentent *presque* un point d'inflexion à tangente horizontale, et qu'elles sont *très voisines*, mais *ne se touchent pas* réellement.

nous demander si nous nous trouvons, oui ou non, sur la courbe de fusion, circonstance que nous avons examinée tantôt?

Pour y répondre, nous n'avons qu'à combiner les relations $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0$, afin d'en déduire les valeurs de x et T au point „critique". Nous trouvons comme plus haut:

$$x_c = \frac{1 + r - \sqrt{1 + r + r^2}}{r}. \tag{3a}$$

Quant à la température T_c du point critique, on la déduit de $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$, c. à d. de (voir plus haut):

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3} = \frac{\theta}{2\alpha}\frac{T_c}{T_0}.$$

On obtient ainsi:

$$T_c = T_0 \frac{2\alpha}{\theta}\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3},$$

ou bien, comme $1 + rx_c = 3\frac{1-x_c}{2-x_c}$:

$$T_c = \frac{1}{27} T_0 \cdot \frac{2\alpha}{\theta}\frac{x_c(2-x_c)^3}{(1-x_c)^2}. \tag{3b}$$

A cette température — et à d'autres *plus basses*, puisque $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ devient alors positif — on se trouve donc dans le pli.

Dans le cas de mélanges d'étain et de mercure on trouve, avec $r = -0{,}74$, $x_c = 0{,}863$ (voir plus haut). Pour T_c on a donc:

$$T_c = \frac{504{,}8}{27} \times \frac{0{,}0906}{0{,}396} \times 67{,}60 = 289^\circ{,}2.$$

Ce point „critique" correspond ainsi à 16° C., une température plus basse de 57° que celle qui correspondrait à $x = 0{,}863$ (13,7 at. % Sn) sur la courbe de fusion, savoir 83°,2 C.

Il y a évidemment des cas où la distance est plus faible, de sorte qu'une légère surfusion suffit déjà pour entrer dans le pli, ce qui conduit nécessairement à une séparation en deux couches liquides, si la phase solide ne se forme pas.

Je remarque encore en passant qu'en général la valeur x_c *ne* correspond *pas* au point d'inflexion dans le cas où il y en a un (avec tangente oblique bien entendu) sur la courbe de fusion, lorsque le point critique n'est pas situé *sur* cette courbe. Car $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0$ ne conduisent pas à $\frac{d^2 T}{dx^2} = 0$, à moins que ces dérivées ne s'annulent *sur* la courbe même.

V. D'après ce qui précède, la valeur de q, la chaleur de fusion de l'étain dans l'amalgame liquide, est donnée par

$$q = q_0 \left(1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}\right).$$

Dans l'hypothèse que le mercure est *monoatomique* en dissolution dans l'étain, on trouve par le calcul que, pour de faibles valeurs de x, $q = 2550$ calories-grammes. En effet, $\frac{RT_0}{q_0} = \theta$ (voir plus haut), de sorte que $q_0 = \frac{RT_0}{\theta} = \frac{2 \times 504{,}8}{0{,}396} = 2550$ cal.-gr. M. Person trouva expérimentalement 1690 cal.-gr. Si ce dernier nombre se confirme réellement dans la suite, on doit en déduire que le mercure est associé au degré 1,5 environ.

Or, il résulte de la formule précédente qu'à 25° C., où x est à peu près égal à l'unité, on devrait avoir:

$$q = 2550 \times 1{,}6114 = 4110 \text{ cal.-gr.},$$

tandis que M. van Heteren trouva, par des observations de forces électromotrices, ± 3000 cal.-gr. Il résulterait de là que la valeur employée pour q_0 est à peu près 1,4 fois trop forte, ce qui constituerait une confirmation du fait que le mercure n'existe pas à l'état atomique dans l'amalgame.

Pour pouvoir nous rendre compte de l'état moléculaire de l'*étain* dans l'amalgame, nous devrions connaître la courbe de fusion du *mercure* et en déduire l'abaissement du point de congélation, et déterminer en outre la chaleur de fusion du mercure en présence de très faibles quantités d'étain; mais cette courbe de fusion n'a pas encore été

observée. Or, il y a des raisons pour admettre que l'étain n'existe pas non plus à l'état d'atomes dans l'amalgame. En effet, la grandeur $r = -b_1 + b_2$, que nous avons trouvée égale à $-0{,}74$, donne pour $\frac{b_2}{b_1}$ la valeur 0,26, et il en résulte pour l'étain un volume moléculaire (b_1) environ 4 fois plus grand que celui du mercure (b_2). Or, le volume atomique du mercure est 14,7 et celui de l'étain 16,1, de sorte que pour une constitution monoatomique des deux composantes le rapport $\frac{b_2}{b_1}$ serait environ égal à 1; en réalité ce rapport est égal à $^1/_4$. On doit en conclure que l'étain est constitué par des molécules contenant plusieurs (peut être même six) atomes.

Certes il serait désirable que cette question fût tirée au clair, car dans nos calculs les valeurs que nous avons attribuées à x ne sont valables que pour autant que l'on puisse regarder comme atomiques le mercure aussi bien que l'étain. Et il en est de même pour tous les calculs analogues relatifs à d'autres amalgames.

Qu'il me soit permis de fixer encore une fois l'attention sur ce point, que l'on déduit l'état moléculaire du *mercure* de l'abaissement du point de congélation de l'*étain*, produit par l'addition de *faibles quantités du premier métal* — et l'état moléculaire de l'*étain* de l'abaissement du point de congélation du *mercure*, sous l'influence d'*un peu d'étain*. Les solutions *diluées* nous apprennent notamment la constitution de la substance *dissoute*, mais ne nous font jamais rien connaître au sujet de celle du dissolvant. On le reconnaît par exemple à la formule limite:

$$T_0 - T = \frac{RT T_0}{q_0} x,$$

où T_0 et q_0 se rapportent p. ex. à l'*étain* comme dissolvant. Car si l'étain n'était pas monoatomique, mais n-atomique, la concentration x du mercure dissous deviendrait n fois plus grande; mais aussi q_0 deviendrait n fois plus grand, parce que la chaleur de fusion se rapporte à 1 mol., donc à n atomes. Par contre, si le mercure était m-atomique, le x seul changerait dans le second membre de l'équation précédente; x deviendrait alors m fois plus grand, et l'on observerait ainsi un abaissement du point de congélation ($T_0 - T$) m fois plus petit que celui que l'on aurait calculé pour du mercure monoatomique.

Cette manière de procéder nous fait donc connaître l'état moléculaire

aux bords ($x=0$ pour le mercure, $x=1$ pour l'étain). Mais pour pouvoir conclure quelque chose au sujet de la constitution des deux composantes pour d'autres valeurs de x, on devrait poursuivre minutieusement la courbe de fusion toute entière, ce qui dans bien des cas peut devenir extrêmement difficile.

VI. Il y a toutefois encore un moyen d'apprendre quelque chose au sujet de l'état moléculaire de l'étain solide; c'est d'examiner la composition de la phase *solide*, en équilibre avec la phase liquide. Egalant notamment les potentiels moléculaires du *mercure* dans les deux phases, on obtient:

$$e_2-c_2 T+RT\log x+\frac{\alpha_2(1-x)^2}{(1+rx)^2}=e'_2-c'_2 T+RT\log x'+\frac{\alpha'_2(1-x')^2}{(1+r'x')^2},$$

les grandeurs affectées d'accents se rapportant à la phase solide.

On en déduit:

$$(e_2-e'_2)-(c_1-c'_1)T=RT\log\frac{x'}{x}+\left[\frac{\alpha'_2(1-x')^2}{(1+r'x')^2}-\frac{\alpha_2(1-x)^2}{(1+rx)^2}\right],$$

ou bien, posant $e_2-e'_2=q'_0$, et introduisant le point de fusion T'_0 du mercure pur:

$$q'_0\left(1-\frac{T}{T'_0}\right)=RT\log\frac{x'}{x}+\text{id.},$$

donc

$$q'_0=\frac{RTT'_0}{T-T'_0}\left[\log\frac{x}{x'}+\left\{\frac{\alpha_2(1-x)^2}{RT(1+rx)^2}-\frac{\alpha'_2(1-x')^2}{RT(1+r'x')^2}\right\}\right].$$

Or, dans l'état liquide $\alpha_2=\alpha_1\times\frac{b_1}{b_2}$ (voir plus haut) $=\alpha q_0\times\frac{b_1}{b_2}$, de sorte que $\frac{\alpha_2}{RT}=\frac{\alpha q_0}{RT_0}\cdot\frac{T_0}{T}\times\frac{b_1}{b_2}=\frac{\alpha}{\theta}\times\frac{T_0}{T}\times\frac{b_1}{b_2}$. Cette grandeur est donc égale à $0{,}1144\times\frac{504{,}8}{298{,}2}\times\frac{50}{13}=0{,}745$. La valeur du terme correctif est donc — posant $\alpha'_2=\alpha_2$ et $r'=r$, ce qui est permis, du moins comme première approximation:

$$0{,}745\left\{\left(\frac{0{,}012}{1-0{,}74\times0{,}988}\right)^2-\left(\frac{0{,}99}{1-0{,}74\times0{,}01}\right)^2\right\},$$

puisque à 25° on a trouvé comme composition de la phase liquide $x = 0{,}988$, et que celle de la phase solide est $x' = 0{,}01$ (peut-être même 0,06). La valeur en question devient donc:

$$0{,}745 \times (0{,}0020 - 0{,}9950) = -0{,}74.$$

Une augmentation de x' de 0,01 à 0,06 p. ex. n'y apporte pas un grand changement. Quant à la valeur du terme principal $log\,\frac{x}{x'}$, elle est

$$log^{10}\,\frac{0{,}988}{0{,}01} \times 2{,}3026 = 4{,}59,$$

de sorte que nous obtenons (à 25° C.):

$$q'_0 = \frac{2 \times 298{,}2 \times 234{,}5}{63{,}7} \times 3{,}85 = 8450 \text{ cal.-gr.},$$

tandis que M. PERSON a trouvé $q' = 2{,}82 \times 200{,}3 = 565$ cal.-gr. La valeur que nous trouvons est donc environ 15 fois plus forte. Ce résultat ne peut d'ailleurs pas être infirmé par une petite erreur sur le terme correctif $-0{,}74$. Par contre, si nous admettons que l'étain est hexa-atomique dans l'amalgame solide, x' devient 6 fois plus grand ($= 0{,}06$) et q'_0 s'abaisse à $\pm\,4400$ cal.-gr. De plus si nous portons à 0,06 la valeur initiale de x', de sorte que x' devient égal à 0,32 dans le cas d'un étain hexa-atomique, la valeur de q'_0 commence à se rapprocher de la valeur expérimentale.

On voit ainsi que dans ce qui précède il y a des arguments suffisants en faveur de l'hypothèse d'une multi-atomicité, aussi bien du mercure que de l'étain. Des expériences précises dans la voie indiquée ci-dessus, ainsi que de nouvelles déterminations des deux chaleurs de fusion, devront nous renseigner complètement sur ce point.

SUR LA MANIÈRE DONT LA GRANDEUR b DE L'ÉQUATION D'ÉTAT DÉPEND DE LA DENSITÉ

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

---

§ 1. On a fait voir de diverses façons que l'on tient compte, en première approximation, de l'influence de l'étendue des molécules sur la forme de l'équation d'état, dans l'hypothèse où les molécules sont des sphères parfaitement dures et élastiques, en diminuant le volume V occupé par le gaz [1]) de quatre fois le volume propre des molécules. Si nous donnons le nom de „sphère de distance" à une sphère concentrique avec une molécule et dont le rayon est 2σ (σ étant le rayon de la molécule), nous pouvons dire que nous devons diminuer V de la moitié du volume total de toutes les sphères de distance; c'est cette grandeur que l'on représente habituellement par b, ou plutôt, eu égard à la variabilité de la correction avec la densité, par b_x. On est arrivé à cette conclusion par des voies différentes, qui toutes ont conduit à des résultats concordants; il n'y a donc aucune raison de douter de son exactitude.

On serait peut-être tenté de conclure de là que, pour trouver cette influence en deuxième approximation, on doit diminuer V de la moitié de l'espace réellement occupé par les sphères de distance, de telle manière qu'un segment commun à deux sphères ne vienne qu'une seule fois en ligne de compte; en d'autres termes, que l'on doit remplacer b_∞ par $b_\infty - \Sigma S$, ΣS représentant la somme de tous les segments communs

[1]) Si je ne parle ici que de „gaz", c'est parce que l'équation d'état ne peut pas s'appliquer à un liquide, à moins de tenir compte d'autres termes d'approximation encore que ceux dont il sera question ici.

à deux sphères de distances. C'est de cette façon que M. le Prof. VAN DER WAALS[1]) a trouvé un premier terme correctif, et M. VAN LAAR[2]) en a trouvé un suivant en partant de considérations analogues. Je me bornerai ici à la discussion du premier, pour lequel M. le Prof. VAN DER WAALS (l. c.) a trouvé $\frac{17}{32}\frac{b^2_\infty}{V}$.

Au sujet de l'exactitude de ce premier terme l'accord n'est pas unanime. Par une méthode entièrement différente M. BOLTZMANN[3]) a trouvé $\frac{3}{8}\frac{b_\infty^2}{V}$. Bien que M. BOLTZMANN ait exprimé le désir d'entrer en discussion au sujet de ce résultat douteux, une véritable discussion n'a pas eu lieu et la question est restée pendante. Je crois être en état à présent de faire voir que la valeur $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ de la correction n'est pas justifiée, tandis que je donnerai un raisonnement conduisant au terme $\frac{3}{8}\frac{b_\infty^2}{V}$ d'une manière plus rapide que celui de M. BOLTZMANN.

Pour bien comprendre quelle hypothèse nous devons faire pour arriver au terme correctif $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$, le mieux est de partir de l'équation du viriel, telle que M. le Prof. VAN DER WAALS l'a appliquée, dans *Cont.* Chap. II, à la pression extérieure et à la pression due à l'attraction moléculaire, et dans ces *Archives* ((2), 6, 302, 1901) aux forces qui agissent dans le choc de deux molécules.

Je commencerai toutefois par faire remarquer qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer cette équation du viriel à une quantité déterminée de matière, enfermée dans une enceinte à parois solides et de volume déterminé, ainsi qu'on le fait généralement. Cette équation peut, en effet, être appliquée tout aussi bien à une partie d'une phase homogène, séparée par une paroi idéale de la matière environnante, faisant partie d'une seule et même phase. A l'intérieur de cette surface nous n'aurons pas toujours *les mêmes* molécules; nous pouvons néanmoins admettre qu'à deux instants différents t_1 et t_2 le nombre des molécules sera le même, à fort peu près du moins, et que de même la valeur de

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 6, 299, 1901.

[2]) *Ibidem*, p. 308. *Archives du Musée Teyler*, (2), 7, 1901.

[3]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, VII, p. 484, mars 1899. Vorlesungen über Gastheorie II, p. 151.

l'expression $\Sigma mx \frac{dx}{dt}$ sera la même à ces deux instants, de sorte que nous pouvons poser:

$$\frac{d}{dt} \Sigma mx \frac{dx}{dt} = 0,$$

ainsi que deux équations analogues relatives aux deux autres axes des coordonnées.

Nous déduisons de là:

$$\Sigma ms^2 = -\Sigma \left[x \frac{dm\dot{x}}{dt} + y \frac{dm\dot{y}}{dt} + z \frac{dm\dot{z}}{dt} \right]. \qquad (A)$$

S'il est permis de négliger le volume propre des molécules vis-à-vis du volume entier occupé par le gaz, et si les forces moléculaires agissent de telle façon qu'elles s'annullent en moyenne à l'intérieur de la phase homogène, le second membre n'a une valeur notable qu'à la limite du volume considéré et peut donc être ramené à une intégrale suivant une surface.

Quant au premier membre, il est indépendant de cette circonstance que l'espace que nous considérons est entouré d'une paroi idéale ou solide; dans le dernier cas il ne dépend pas d'ailleurs de la nature de cette paroi. Le second membre doit donc également être indépendant de ces circonstances. Or, dans le cas d'une paroi solide, $\frac{dm}{dt} = 0$ et l'on peut mettre le second membre sous la forme:

$$-\int P' r \cos(n, r)\, do = 3 P' V. \qquad (B)$$

Dans cette expression r représente le rayon vecteur mené de l'origine des coordonnées vers un point de la surface, do est un élément de surface et $\cos(n, r)$ le cosinus de l'angle formé par le rayon vecteur et la normale. P' est la force, par unité de surface, qui fait que les molécules reviennent dans l'espace fermé; elle peut être décomposée en une pression moléculaire $\frac{a}{v^2}$ et une pression p exercée par la paroi.

Dans le cas d'une surface de séparation idéale, $\frac{dm\dot{x}}{dt}$ est le moment de mouvement transporté à travers la surface et vers l'intérieur, dans le

sens de l'axe des x positif; un moment transporté vers l'extérieur doit être pris négativement. Dans ce dernier cas d'ailleurs le second membre peut encore être représenté par l'équation (B), bien qu'alors P' ne représente pas une force agissant réellement sur les molécules de l'extérieur vers l'intérieur.

S'il n'est pas permis de négliger le volume propre des molécules, on doit tenir compte du viriel des forces qui agissent pendant les chocs entre molécules. Si nous représentons ce viriel par I, l'équation (A) prend la forme suivante:

$$\Sigma ms^2 = -I - \int Pr \cos(n,r)\, do = -I + 3PV.$$

Puisque Σms^2 et I sont indépendants de la nature de la surface limite, P doit en être également indépendant. Or P est plus grand que P'; pour une paroi solide cela veut dire que le nombre des chocs augmente par suite du raccourcissement du chemin librement parcouru par les molécules; pour une surface idéale cela veut dire que le transport de moments de mouvement a augmenté, par suite de la transmission instantanée, c. à d. avec une vitesse infiniment grande, d'un moment de mouvement du centre d'une molécule située d'un côté de la surface au centre d'une autre située de l'autre côté, au moment du choc entre ces deux molécules.

En tout cas la manière dont nous avons déduit la grandeur P, que nous pouvons considérer comme représentant la pression règnant dans une phase gazeuse ou liquide, nous garantit d'une part que cette grandeur est indépendante de la forme et de la nature du recipient qui contient cette phase; d'autre part que nous obtenons cette grandeur P en cherchant la pression qui s'exercerait contre une paroi plane, si les molécules, tout en conservant leur énergie cinétique, ne s'attiraient pas, ou bien en ajoutant $\frac{a}{V^2}$ à la pression, exercée sur la paroi plane, par les molécules soumises à des attractions mutuelles.

La manière dont M. le Prof. VAN DER WAALS a tenu compte du viriel des forces agissant sur les molécules pendant le choc consiste à admettre qu'en première approximation P est aussi la pression exercée sur les sphères de distance; on arrive ainsi au viriel $2Pb_x$, mais ce résultat doit encore être divisé par 2 parce que toutes les forces ont été considérées deux fois. Toutefois, comme les sphères de distance ne

peuvent pas être considérées comme des parois solides et immobiles, il n'est peut-être pas superflu de donner une preuve à part du fait que réellement elles sont soumises en moyenne à une pression P. Cette preuve, je la donnerai au § 2 de cette note.

L'hypothèse qui conduit maintenant au terme correctif $\frac{17}{32}\frac{b_x^2}{V}$ consiste à dire que le viriel a été pris trop grand, parce que quelques sphères de distance s'entrepénètrent. Sur ces parties communes, qui ne sont donc pas disponibles pour des chocs avec d'autres molécules que les deux molécules dont les sphères de distance s'entrepénètrent, s'exercerait une pression nulle, mais sur les portions extérieures des sphères de distance la pression serait encore P; ou bien, ce qui revient au même, la valeur moyenne de la pression, pendant une certaine durée τ (car toute pression que nous considérons, la pression P y comprise, n'est autre chose qu'une moyenne dans un certain temps), exercée sur un élément $d\omega$ d'une sphère de distance, serait plus petite que P puisque cet élément ne serait soumis à la pression P que pendant une partie seulement de la durée τ, et ne subirait aucune pression pendant le reste du temps, comme étant située à l'intérieur d'une sphère de distance et à l'abri de tout choc.

J'ai deux objections à faire valoir contre les calculs qui sont basés sur ces considérations.

En premier lieu on y admet qu'une portion d'une sphère de distance ne subit aucune pression, dès qu'elle est située à l'intérieur d'une autre. En réalité c'est le contraire qui a lieu: pour qu'un point subisse une pression, il faut qu'il soit choqué par une molécule, donc qu'il soit situé à l'intérieur de la sphère de distance de cette molécule; on voit ainsi que des considérations où l'on admet une force nulle à l'intérieur d'une sphère de distance et une force P à l'extérieur ne sont certes pas précisément conformes à la réalité. Cela n'empêche pourtant pas qu'au point de vue de la pression les points intérieurs à une sphère de distance sont en quelque sorte dans d'autres conditions que les points extérieurs. Cependant, je ne me figure pas bien comment on devrait tenir compte de ces circonstances différentes. Heureusement que nous n'avons pas besoin de le savoir pour trouver le terme correctif, ainsi qu'on le verra par ma deuxième objection.

En second lieu on a oublié de tenir compte du fait que non seulement quelques portions de sphères de distance sont communes, mais

qu'une pareille pénétration se présente aussi à la surface limite. Que cette surface soit réelle ou idéale [1]), une portion s'en trouve nécessairement à l'intérieur de quelques sphères de distance moléculaires, et devrait à la rigueur également être considérée comme à l'abri de la pression. Si nous admettons qu'en moyenne une fraction $1/\lambda$ de la surface limite est intérieure aux sphères de distance et subit une pression nulle, tandis que sur la surface libre s'exerce une certaine pression que nous nommerons P_1, la grandeur P devrait, d'après la façon dont elle a été introduite, représenter la pression moyenne, c. à d. $\frac{\lambda-1}{\lambda} P_1$. Si nous examinons maintenant quelle partie de la surface totale des sphères de distance est intérieure à d'autres sphères, et que nous trouvons pour cette fraction $1/\lambda_1$, nous obtenons pour pression moyenne sur une sphère de distance: $\frac{\lambda_1-1}{\lambda_1} P_1$. Si nous avions $\lambda=\lambda_1$, la pression moyenne sur la surface limite serait la même que sur les sphères de distance, et il n'y aurait pas lieu d'apporter une correction au terme b_∞.

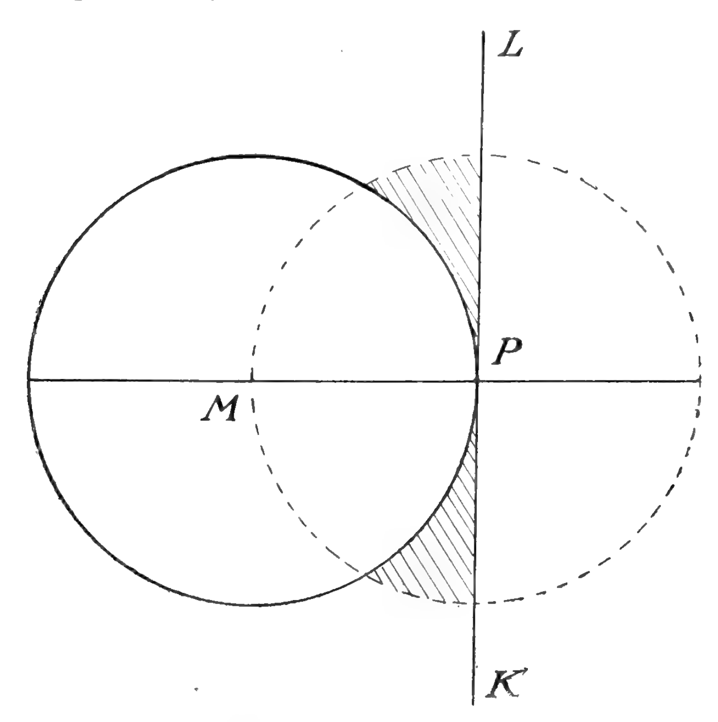
On voit donc que l'on n'arrive au terme correctif $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ qu'en admettant que sur chaque élément de surface, qu'il appartienne à une paroi réelle ou à une surface limite idéale, que la surface soit plane ou courbe, et que cet élément soit intérieur ou extérieur aux sphères de distance des molécules, s'exerce toujours la pression P, sauf qu'il y a exception pour les sphères de distance, qui ne subissent pas de pression dans les parties situées à l'intérieur d'autres sphères.

Pour voir si nous devons réellement apporter une correction, nous devons donc examiner si λ_1 est oui ou non égal à λ. C'est ce que nous ferons de la manière suivante.

Soit M le centre d'une molécule et supposons que le cercle tracé avec ce point comme centre soit l'intersection, avec le plan de la figure, de la sphère de distance (I) de cette molécule. Nous allons chercher quelle est la pression moyenne qui s'exerce, pendant un temps τ, sur un élément de surface do dont P est le centre. A cet effet, nous décri-

[1]) A vrai dire, nous ne devons pas intégrer le viriel suivant la paroi elle-même, mais suivant la surface contenant les centres des molécules qui viennent choquer la paroi, c. à d. suivant une surface située à une distance σ de la paroi.

vous autour de P une deuxième sphère (II) avec un rayon 2σ et nous menons également le plan tangent LK.



Nous pouvons maintenant distinguer deux cas:

1°. L'espace intérieur à la sphère II, mais extérieur à la sphère I et situé à gauche du plan tangent (espace dont l'intersection avec le plan de la figure a été couverte de hachures), contient le centre d'une molécule; dans ce cas le point P tombe dans la sphère de distance de cette molécule.

2°. L'espace considéré ne contient le centre d'aucune molécule.

Supposons que, pendant la durée τ, le premier cas se présente durant $\frac{\tau}{\mu}$ et le deuxième cas durant $\frac{\mu - 1}{\mu}\tau$. Pendant l'espace de temps $\frac{\mu - 1}{\mu}\tau$, l'élément de surface do se trouve entièrement dans les mêmes conditions qu'un élément de paroi plane et subit donc une pression moyenne P. Cette pression P nous est fournie par l'équation du viriel, de sorte que, pour la déterminer, nous n'avons pas à nous demander si

les considérations, en vertu desquelles P était égal à $\frac{\lambda-1}{\lambda} P_1$, sont exactes oui ou non. Mais aussi longtemps que nous nous trouvons dans le 1er cas, c'est à dire durant l'espace de temps $\frac{\tau}{\mu}$, nous pouvons admettre avec certitude que do ne subit aucune pression. La pression moyenne sur do est donc $\frac{\mu-1}{\mu} P$.

Pour trouver μ en première approximation, nous déterminerons le volume v de l'espace haché et nous admettrons que la probabilité de la présence d'une molécule déterminée dans cet espace est représentée par $\frac{v}{V}$. Si n est le nombre total des molécules, la probabilité que cet espace haché contient une molécule sera donc $n\frac{v}{V}$. En moyenne la valeur de $\frac{1}{\mu}$ sera égale à cette probabilité, de sorte que $\frac{1}{\mu} = n\frac{v}{V}$.

On trouve aisément que $v = \frac{1}{4}\pi r^3$, r étant égal à 2σ, c. à d. au rayon de la sphère de distance, de sorte que

$$^1/\mu = n\frac{\frac{1}{4}\pi r^3}{V} = \frac{3}{8}\frac{b_\infty}{V}.$$

Le viriel intérieur I devient donc $3\,Pb_x\left(1-\frac{3}{8}\frac{b_x}{V}\right)$ et l'équation (A) prend la forme:

$$^1/_3\,\Sigma\,ms^2 = PV - Pb_x\left(1-\frac{3}{8}\frac{b_x}{V}\right) = P\left(V - b_x + \frac{3}{8}\frac{b_x^{\,2}}{V}\right).$$

§ 2. Comme j'ignore si l'exactitude de l'hypothèse qui m'a servi de point de départ, — savoir qu'il est permis d'admettre que la pression exercée sur les sphères de distance est égale à P en première approximation — a été expressément démontrée, je me propose d'en donner ici la preuve. Cette pression P doit être considérée e. a. comme la pression qui s'exercerait sur une paroi immobile, s'il n'y avait pas de pression moléculaire. Or, les sphères de distance ne sont pas du tout des parois solides et immobiles Par suite de leur mouvement, le nombre de leurs

chocs augmente, en même temps que la force active dans les chocs croît proportionnellement au mouvement relatif des molécules, et ce mouvement relatif est en moyenne plus vif que celui des molécules individuelles.

Nous serions tentés de conclure de ces deux circonstances que la pression qui s'exerce sur les sphères de distance doit être plus grande que P.

Mais d'un autre côté on a ceci. L'impulsion subie par une molécule, choquant normalement une paroi fixe avec une vitesse s, est $2\,ms$. Par contre, si la molécule bute centralement, avec une vitesse s, contre une autre molécule de même masse et immobile, elle s'arrête et la deuxième molécule prend une vitesse s; ici l'impulsion est ms.

Eu égard à cette circonstance on s'attendrait à trouver pour la pression exerceé sur une sphère de distance une valeur plus petite que P.

Le raisonnement suivant, bien simple, suffira pour faire voir que ces deux influences se contrebalancent et que réellement les sphères de distance subissent une pression P, du moins dans le cas où il est permis de négliger le volume propre des molécules par rapport au volume total occupé par le gaz.

Figurons-nous deux molécules I et II ayant la même masse. Le raisonnement que je vais donner s'appliquerait également à des mélanges, c. à d. à des molécules dont les masses seraient inégales, mais je me bornerai à considérer ici des molécules de même espèce. Soient s et s_1 les vitesses des molécules, u, v, w et u_1, v_1, w_1 les composantes de ces vitesses; je représenterai d'ailleurs par $F(u, v, w)$ et $F(u_1, v_1, w_1)$ la probabilité qu'il y a des molécules dont telles sont les composantes des vitesses. Si nous représentons par s_r la vitesse relative, nous aurons

$$s_r^2 = (u-u_1)^2 + (v-v_1)^2 + (w-w_1)^2.$$

Prenons la direction s_r comme axe d'un système de coordonnées sphériques, ϕ étant l'angle des latitudes et ψ l'angle des longitudes; dans un pareil système un élément de surface de la sphère de distance de la molécule I peut être représenté par $r^2 \sin\phi\, d\phi\, d\psi$. Le nombre de fois qu'un pareil élément de surface est frappé, par unité de temps, par une molécule du groupe II, est

$$F(u, v, w)\, F(u_1, v_1, w_1)\, du\, dv\, dw\, du_1\, dv_1\, dw_1\, s_r\, r^2 \sin\phi \cos\phi\, d\phi\, d\psi.$$

Par un pareil choc la vitesse relative s_r ne change pas toute entière de signe, mais seulement la composante perpendiculaire au plan tangent

au point où le choc se produit, de sorte que l'impulsion est $m\ s_r\ cos\ \Phi$.

L'impulsion totale de tous les chocs est donc:

$$F(u, v, w)\ F(u_1, v_1, w_1)\ du\ dv\ dw\ du_1\ dv_1\ dw_1\ s_r^2\ r^2\ sin\ \Phi\ cos^2\ \Phi\ d\Phi\ d\psi.$$

L'intégrale octuple de cette expression fournit la pression totale exercée sur l'ensemble de toutes les sphères de distance. Or

$$\int\int r^2\ sin\ \Phi\ cos^2\ \Phi\ d\Phi\ d\psi = \frac{2}{3}\pi r^2$$

si l'on intègre par rapport à ψ entre les limites 0 et 2π, et par rapport à Φ entre 0 et $\frac{1}{2}\pi$; telles sont bien les limites puisque ces parties de la sphère de distance de la molécule I, pour lesquelles $\Phi > \frac{1}{2}\pi$, ne sauraient être frappées, étant donnée la valeur de s_r. Si nous remplaçons maintenant s_r^2 par $s^2 + s_1^2$, une substitution qui est permise puisque les termes en $ss_1\ cos(s, s_1)$ donnent en moyenne une somme nulle, nous pouvons immédiatement intégrer par rapport à du_1, dv_1 et dw_1 le terme en s^2, et nous obtenons:

$$\int F(u_1, v_1, w_1)\ du_1\ dv_1\ dw_1 = n.$$

De même le terme en s_1^2 peut être intégré immédiatement par rapport à du, dv et dw, et nous obtenons

$$\int F(u, v, w)\ du\ dv\ dw = n.$$

Nous trouvons ainsi:

$$\frac{2}{3}\pi r^2 n \left[\int m\ s^2\ F(u, v, w)\ du\ dv\ dw + \int m\ s_1^2\ F(u_1, v_1, w_1)\ du_1\ dv_1\ dw_1\right].$$

Ces deux intégrales fournissent chacune $n\overline{ms^2}$, où $\overline{ms^2}$ signifie le double de la force vive moyenne d'une molécule. Nous obtenons ainsi pour la force totale exercée sur les sphères de distance:

$$\frac{4}{3}\pi r^2 n^2 \overline{ms^2}$$

et, si nous la divisons par la surface totale $4\pi r^2 n$ de ces sphères, nous trouvons comme pression moyenne:

$$\frac{1}{3} n m \overline{s^2},$$

ce qui est identique avec la pression qui s'exerce sur une paroi fixe.

En évaluant la probabilité des chocs, je n'ai pas tenu compte de l'étendue des molécules ni de leur attraction mutuelle. Il est donc évident que nous n'avons fait que déterminer une première approximation.

SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROMOTRICES D'AMALGAMES ET D'ALLIAGES

PAR

J. J. VAN LAAR.

I. Il y a quelque temps déjà, j'ai trouvé l'expression exacte de la différence de potentiel qui se produit entre deux solutions (solides et liquides), contenant l'une deux métaux, et l'autre deux électrolytes dont les deux métaux considérés sont des ions. Or M. Reinders vient de publier récemment un travail [1]) où le même sujet est traité, quoique brièvement; c'est pourquoi je me propose maintenant de faire connaître les considérations auxquelles m'ont conduit cette étude.

Supposons que les deux métaux soient solubles en *toutes* proportions. Tel peut certainement être le cas pour des amalgames ou alliages *liquides*, quand la température est supérieure au point de fusion des deux métaux, et il peut en être de même pour des solutions *solides* de deux métaux, fût-ce à l'état d'équilibre métastabile.

Soient M la phase métal, E l'électrolyte liquide dans lequel les *deux* métaux existent à l'état d'ions. Soient encore M_1 le métal *le plus positif*, M_2 le plus négatif. Pour l'équilibre entre M_1 et les ions de M_1 on a:

$$\frac{\mu_{e_1} - \mu_{m_1}}{\nu_1 \varepsilon} de + (V_e - V_m)\, de = 0.$$

Dans cette équation μ_{m_1} et μ_{e_1} représentent respectivement les potentiels thermodynamiques moléculaires du premier métal dans l'amalgame et des ions métalliques correspondants dans l'électrolyte; V_m et V_e sont les potentiels électriques de part et d'autre du feuillet électrique qui a

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 28 juin 1902; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 42, 225, 1902.

pris naissance. On arrive immédiatement à cette relation en transportant virtuellement, de l'amalgame dans l'électrolyte, une quantité d'ions métal telle que la quantité d'électricité transportée soit de. Le premier terme doit être divisé par $\nu_1 \varepsilon$, parce que telle est le charge d'une molécule gramme, ν_1 représentant la valence et ε la charge d'un équivalent-gramme. Si l'on pose maintenant $V_e - V_m = \Delta$, on a donc:

$$\Delta = \frac{\mu_{m_1} - \mu_{e_1}}{\nu_1 \varepsilon} = \frac{\mu_{m_2} - \mu_{e_2}}{\nu_1 \varepsilon}, \qquad (1)$$

puisque la même relation est applicable au deuxième métal. [1])

Nous allons maintenant transformer cette expression de Δ, tout à fait générale. Pour des mélanges nous pouvons toujours écrire:

$$\mu = \mu' + RT \log c,$$

où c représente la concentration de la composante considérée. Si nous représentons par $1-x$ la proportion du métal M_1 dans la phase métal et par x celle du métal M_2, on a donc:

$$\Delta = \frac{(\mu'_{m_1} - \mu'_{e_1}) + RT \log \frac{1-x}{c_1}}{\nu_1 \varepsilon} = \frac{(\mu'_{m_2} - \mu'_{e_2}) + RT \log \frac{x}{c_2}}{\nu_2 \varepsilon},$$

et dans cette équation les fonctions μ' sont en général dépendantes non seulement de T, mais de x ou de c. Ce n'est que pour des solutions extrêmement diluées que nous pouvons les considérer comme indépendantes de la concentration.

Posant maintenant:

$$\mu'_{m_1} - \mu'_{e_1} = RT \log K_1 ; \quad \mu'_{m_2} - \mu'_{e_2} = RT \log K_2 , \qquad (a)$$

il vient:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu_1 \varepsilon} \log \frac{K_1 (1-x)}{c_1} = \frac{RT}{\nu_2 \varepsilon} \log \frac{K_2 x}{c_2}. \qquad (2)$$

C'est sous cette forme que l'expression a été donnée par M. NERNST [2]),

---

[1]) Dans tous ces calculs j'ai négligé la (faible) correction qui résulterait des changements dans les propriétés capillaires de la couche limite. Voir à ce propos ma note sur l'électromètre capillaire dans ces *Archives*, (2), 7, 443, 1902.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 22, 540, 1897.

qui l'a toutefois déduite d'une toute autre manière et qui a omis les facteurs $1-x$ et x, une erreur qui a été redressée par M. Reinders, quoique par un raisonnement quelque peu incertain. En outre M. Nernst écrit toujours $\frac{P}{p}$ à la place de $\frac{K}{c}$, P étant la „tension de dissolution" du métal et p la pression „osmotique" des ions métalliques. Mais dans le cas de solutions diluées ces grandeurs sont proportionnelles à nos K et c. Un avantage de notre manière de raisonner c'est que la signification thermodynamique des grandeurs K, données par la relation (a), est évidente, tandis qu'il n'en est pas de même des grandeurs P chez M. Nernst.

On peut aller plus loin encore et transformer l'équation double (2) en une équation unique. Car on tire immédiatement de (2):

$$\left(\frac{K_1(1-x)}{c_1}\right)^{\frac{1}{\nu_1}}=\left(\frac{K_2 x}{c_2}\right)^{\frac{1}{\nu_2}},$$

ou bien, si $\nu_1=\nu_2=\nu$:

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{K_1(1-x)}{K_2 x}.$$

Si nous posons maintenant $c=c_1+c_2$, c. à d. la concentration *totale* des ions métalliques, nous avons donc:

$$c_2=\frac{c}{1+\frac{K_1(1-x)}{K_2 x}}. \tag{3}$$

En substituant cette valeur dans la deuxième des équations (2), nous trouvons:

$$\Delta=\frac{RT}{\nu\varepsilon}\log\frac{1}{c}\left[K_1(1-x)+K_2 x\right].$$

Pour $T=273+18$ et $c=1$ on a:

$$\frac{RT}{\varepsilon}=0{,}0001984\times 291{,}15=0{,}05777.$$

Le logarithme népérien est en même temps réduit en log. vulgaire et le Δ est exprimé en volts. La formule devient ainsi :

$$\Delta_{\substack{18^0 \\ c=1}} = \frac{0{,}0578}{\nu} \, log^{10} [K_1 (1-x) + K_2 x]. \qquad (4)$$

Il va de soi que l'on peut toujours déterminer les grandeurs K_1 et K_2 de telle sorte (notamment en ajoutant une constante à la constante de μ'_c) que $c = 1$ corresponde à une solution *normale* d'ions dans l'électrolyte. Si l'on veut déterminer Δ pour une autre température, on n'a qu'à multiplier par $1 + \frac{t-18}{291}$, mais on doit y songer que K_1 et K_2 aussi seront modifiés. Si la concentration c n'est pas égale à 1, on doit, à 18°, diminuer encore Δ de $\frac{0{,}0578}{\nu} \, log^{10} c$.

Il résulte clairement des formules (2) et (3) que, pour des valeurs données de c et x, il n'y a qu'*une seule* concentration c_2 d'ions qui soit en équilibre avec les *deux* métaux *à la fois*. Si cet équilibre n'existait pas dès le commencement — s'il y avait, par exemple dans le cas d'un amalgame d'étain, relativement trop d'ions mercure dans l'électrolyte — ces derniers se déposeraient sur l'amalgame, et un nombre électriquement équivalent d'ions étain passeraient de l'amalgame dans l'électrolyte en s'y dissolvant, jusqu'à ce que la proportion d'équilibre fût atteinte.

Si les valences ν_1 et ν_2 sont égales, comme dans l'exemple étain et mercure (où toutes deux sont égales à 2), cet échange *ne modifie pas* la concentration *totale* c. Si c est donc primitivement égal à 1, la concentration totale *reste* normale; seul le rapport de c_1 à c_2 change jusqu'à ce qu'il soit satisfait à la relation (3).

II. La formule (4) est l'expression à laquelle j'étais déjà arrivé dans le temps. Elle détermine $\Delta_{\substack{18^0 \\ c=1}}$ sans aucune ambiguité, du moment que K_1, K_2 et x sont connus. La formule (3) donne d'ailleurs la relation entre c_2 et c $(= 1)$. Ainsi que je viens déjà de le faire remarquer, les grandeurs K_1 et K_2 restent généralement fonctions de x; nous y reviendrons tantôt (§ III), mais pour le moment nous traiterons ces grandeurs comme des constantes (c. à d. comme des fonctions pures de T).

Le plus souvent K_1 est excessivement grand en comparaison de K_2. Si nous supposons p. ex. que M_1 représente de l'*étain* et M_2 du *mercure*,

on a pour des solutions normales ($c = 1$), d'après les données de M. Wilsmore [1]), $\Delta_1 = -0.085$ [2]), $\Delta_2 = -1{,}027$, de sorte que:

$$\underline{K_1 = 10^{-3}}; \quad \underline{K_2 = 10^{-35{,}6}}.$$

Pour *la presque totalité du domaine de miscibilité* de l'amalgame, notamment depuis $x = 0$ (étain pur) jusqu'à $x = 1 - 10^{-30}$ environ, nous pouvons donc poser, avec une précision suffisante:

$$\Delta = 0{,}0289 \, log^{10} K_1 (1 - x),$$

où nous négligeons $K_2 x$. Comme $0{,}0289 \, log^{10} K_1 = \Delta_1$, nous pouvons encore écrire:

$$\underline{\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289 \, log^{10} (1 - x).} \qquad (4a)$$

Entre $x = 0$ et $x = 1 - 10^{-30}$ la différence de potentiel *ne* change donc *que parce que* $1 - x$ *varie* [3]). On a par exemple:

$x = 0$	$\Delta = \Delta_1 - 0 \qquad = -0{,}085$
$= 0{,}1$	$= \Delta_1 - 0{,}0013 = -0{,}086$
$= 0{,}5$	$= \Delta_1 - 0{,}0087 = -0{,}094$
$= 0{,}9$	$= \Delta_1 - 0{,}0289 = -0{,}114$
$= 0{,}99$	$= \Delta_1 - 0{,}0578 = -0{,}143$
$= 0{,}999$	$= \Delta_1 - 0{,}0867 = -0{,}172$
$= 1 - 10^{-10}$	$= \Delta_1 - 0{,}289 \quad = -0{,}374$
$= 1 - 10^{-20}$	$= \Delta_1 - 0{,}578 \quad = -0{,}663$
$= 1 - 10^{-30}$	$= \Delta_1 - 0{,}867 \quad = -0{,}952$

On voit par ce tableau que, même pour $x = 0{,}999$, la valeur de Δ n'est encore que peu différente de la valeur Δ_1 pour $x = 0$ (étain pur), et

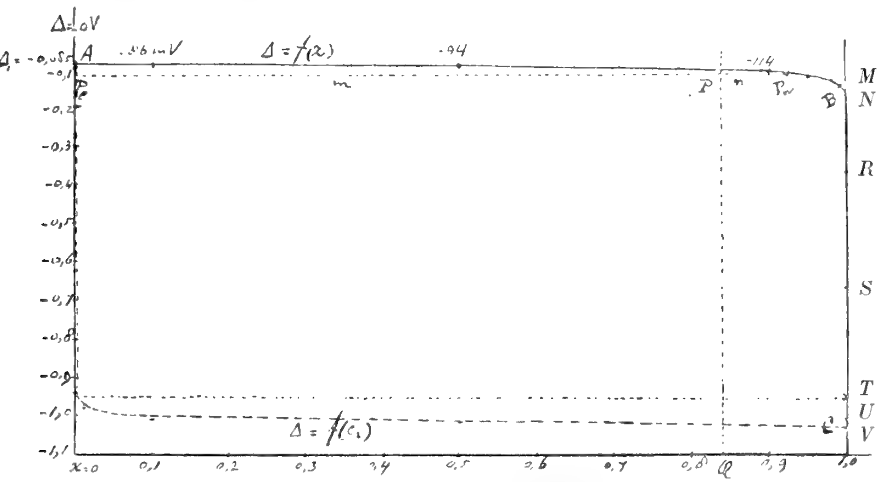
---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 36, pp. 91 et 97. Voir aussi 35, pp. 291 et 333.

[2]) M. Wilsmore donne $\Delta_1 < -0{,}085$. Si à la place de l'étain on avait pris du cadmium, métal encore plus positif, on aurait eu $\Delta_1 = 0{,}143$ et $K_1 = 10^5$. Pour le zinc on aurait même trouvé $\Delta_1 = 0{,}493$, $K_1 = 10^{17}$.

[3]) Rappelons encore une fois que l'on doit supposer une température telle que les deux métaux soient miscibles en *toutes* proportions. Pour l'étain et le mercure la température doit donc être supérieure à 232°, et l'on doit se figurer que toutes les valeurs de Δ aient été corrigées pour cette température. Au § V nous considérerons le cas d'une miscibilité limitée.

encore très éloignée de la valeur $\Delta_2 = -1{,}027$ correspondant à $x = 1$ (mercure pur), bien que l'amalgame soit déjà du mercure presque pur. La courbe qui représente la variation de Δ avec x reste donc sensiblement horizontale depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 0{,}999$ (AB, fig. 1), tandis qu'une notable portion, correspondant à des valeurs de x comprises entre 0,999 et 1, coïncide pratiquement avec l'axe $x = 1$ (BC, fig. 1).



Les points M, N, R, S, T, U, V sur l'axe $x = 1$ correspondent respectivement aux ordonnées: —143 mV ($x = 0{,}99$), —172 ($x = 0{,}999$), —374 ($x = 1 - 10^{-10}$), — 663 ($x = 1 - 10^{-20}$), — 952 ($x = 1 - 10^{-30}$), — 1007 ($x = 1 - 10^{-32}$) et — 1027 $= \Delta_2$ ($x = 0$).

Fig 1.

Si l'on veut calculer Δ entre $x = 1 - 10^{-30}$ et 1, il n'est plus permis de négliger K_2 vis à vis de K_1 $(1 - x)$, et l'on doit écrire:

$$\Delta = 0{,}0289 \, log^{10} [10^{-3}(1 - x) + 10^{-35{,}6}],$$

où x est posé $= 1$ dans le terme $K_2 \, x$. On peut écrire aussi:

$$\Delta = 0{,}0289 \, log^{10} [10^{-35{,}6}(1 + 10^{32{,}6}(1 - x)],$$

ou bien

$$\underline{\Delta = \Delta_2 + 0{,}0289 \, log^{10}(1 + 10^{32{,}6}(1 - x)).} \qquad (4b)$$

Cela donne p. ex.:

$$\text{pour } x = 1 - 10^{-32}, \ \Delta = \Delta_2 + 0{,}0202 = -1{,}007$$
$$\text{et pour } x = 1 - 10^{-34}, \ \Delta = \Delta_2 + 0{,}0005 = -1{,}026^5;$$

et pratiquement toutes les valeurs de x supérieures à $1-10^{-34}$ donnent $\Delta = \Delta_2$.

La courbe *pointillée* dans la figure précédente représente Δ comme fonction de la concentration c_2 des ions mercure dans l'électrolyte (réduite à $c = 1$). Les abscisses des points d'intersection d'une droite horizontale avec les deux courbes donnent donc des valeurs correspondantes de x et c_2.

Si l'on met la formule (3) sous la forme:

$$c_2 = \frac{1}{1 + 10^{32,6}\frac{1-x}{x}},$$

que l'on peut encore écrire:

$$\underline{c_2 = 10^{-32,6}\frac{x}{1-x}}, \qquad (3a)$$

parce qu'il est permis de négliger le terme 1 dans le dénominateur, du moins jusqu'à $x = 1-10^{-30}$, on voit que c_2 est pratiquement nul depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1-10^{-30}$. Pour $x = 0,999$ p. ex., $c_2 = 10^{-29,6}$, et pour $x = 1-10^{-30}$ c_2 n'est encore que $10^{-2,6} = 0,0025$. Ce n'est que pour des valeurs extrêmes de x, de $1-10^{-30}$ jusqu'à 1, que c_2 devient notable et croît rapidement d'une valeur presque nulle à l'unité. On voit donc qu'une grande partie de la courbe pointillée se confond sur la figure avec l'axe $x = 0$. Presque tous les ions dans l'électrolyte sont de l'étain: presque tous les ions mercure, primitivement présents, se sont déposés sur l'amalgame, en échange d'une quantité électriquement équivalente d'ions étain, qui de l'amalgame sont passés en solution dans l'électrolyte.

Si l'on veut avoir une équation donnant Δ en fonction de c_2, on déduit de

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= 0,0289\, log^{10}\left(K_1(1-x) + K_2 x\right) \\ \frac{1-c_2}{c_2} &= \frac{K_1(1-x)}{K_2 x} \end{aligned}\right\}$$

en premier lieu:

$$1-x = \frac{K_2(1-c_2)}{K_1 c_2 + K_2(1-c_2)}; \quad x = \frac{K_1 c_2}{K_1 c_2 + K_2(1-c_2)},$$

donc, après substitution:

$$\Delta = 0{,}0289\, log^{10} \frac{K_1 K_2}{K_1 c_2 + K_2(1 - c_2)},$$

ou encore

$$\Delta = -0{,}0289\, log^{10} \left(\frac{1 - c_2}{K_1} + \frac{c_2}{K_2} \right), \tag{5}$$

une expression qui présente une grande analogie avec (4). Cette analogie devient plus grande encore si l'on écrit:

$$\Delta = 0{,}0289\, log^{10} \frac{K_2}{c_2 + \frac{K_2}{K_1}(1 - c_2)},$$

ou bien

$$\Delta = \Delta_2 - 0{,}0289\, log^{10} \left(c_2 + \frac{K_2}{K_1}(1 - c_2) \right),$$

tandis que (4) peut être mis sous la forme:

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10} \left((1 - x) + \frac{K_2}{K_1} x \right).$$

Par là on reconnaît clairement que la courbe $\Delta = f(c_2)$ est *parfaitement symétrique* avec $\Delta = f(x)$; on n'a qu'à retourner la fig. 1 pour voir que la deuxième courbe est *identique* avec la première. Si l'on remplace c_2 par $1 - c_1$, on trouve que les deux courbes peuvent être représentées, dans presque toute leur étendue, par

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10} (1 - x)$$
$$\Delta = \Delta_2 - 0{,}0289\, log^{10} (1 - c_1).$$

La première s'abaisse depuis $\Delta = \Delta_1$ jusqu'à $\Delta = \Delta_2$ environ, lorsque x (la concentration du *mercure* dans l'*amalgame*) varie depuis 0 jusque tout près de 1; pour la seconde, Δ augmente depuis Δ_2 jusqu'à à peu près Δ_1, pendant que c_1 (la concentration de l'*étain* dans l'*électrolyte*) croît depuis 0 jusque tout près de 1.

Il est facile de calculer quelle est la quantité d'ions mercure qui se précipite, quand l'amalgame se compose primitivement de x_0 mol. de mercure et $1 - x_0$ mol. d'étain et est mis en contact avec un électrolyte où la concentration des ions mercure $= (c_2)_0$ sur une concentration

totale $= 1$. Supposons d'ailleurs que l'amalgame contienne m mol.-gr. et l'électrolyte n mol.-gr. d'ions métal. On a donc primitivement:

$m(1-x_0)$ étain	$n(1-(c_2)_0)$ ions étain
$m x_0$ mercure	$n(c_2)_0$ ions mercure.

Après l'échange de my ions mercure de l'électrolyte contre my ions étain de l'amalgame, on obtient:

$m(1-x_0-y)=m(1-x)$ étain	$n(1-(c_2)_0+\frac{m}{n}y)=n(1-c_2)$ ions étain
$m(x_0+y)=mx$ mercure	$n((c_2)_0-\frac{m}{n}y)=nc_2$ ions mercure.

Les valeurs de x et c_2, correspondant à l'état d'équilibre, sont donc données par

$$x=x_0+y; \qquad c_2=(c_2)_0-\frac{m}{n}y,$$

et par l'équation (3), p. ex. sous la forme (3a), notamment $c_2=10^{-32,6}\frac{x}{1-x}$, de sorte que cette dernière devient:

$$(c_2)_0-\frac{m}{n}y=10^{-32,6}\frac{x_0+y}{1-(x_0+y)},$$

d'où l'on déduit y sans ambiguité. De là résultent aussi x et c_2.

De la figure précédente on peut déduire *graphiquement* les valeurs correspondantes de x et c_2, en traçant une droite verticale donnant la proportion totale σ du mélange des deux métaux dans les deux phases. Cette proportion est notamment donnée par

$$\sigma=\frac{m x_0+n(c_2)_0}{m+n}.$$

Prenons sur cette droite un point P tel que $PP_e : PP_m = m : n$, où les grandeurs m et n sont invariables en vertu de l'échange par quantités équivalentes. Les points P_e et P_m donnant c_2 et x, l'ordonnée de P, c. à d. PQ, donne la valeur de Δ.

Il peut toutefois se présenter encore diverses complications. En premier lieu le degré de *dissociation électrolytique* ne sera pas tout à fait

le même avant et après l'échange, de sorte que la concentration normale primitive $c = 1$ sera *quelque peu* modifiée. En second lieu le calcul devient plus compliqué quand les deux métaux n'ont pas la même *valence*; c ne reste pas invariable dans ces conditions, parce qu'un certain nombre d'ions bivalents p. ex. sont remplacés par une quantité deux fois plus grande d'ions monovalents; alors la relation (3) devient aussi plus compliquée, etc. En troisième lieu il peut arriver que l'électrolyte se charge tellement d'ions de première espèce (p. ex. ions étain) que la solution deviendrait *sursaturée* par rapport au sel d'étain. Comme il se précipite alors une partie de ce sel, une partie de la quantité totale d'ions reste inactive, ce qui fait que le rapport $m : n$ ainsi que σ augmentent. Par là la verticale PQ se déplace un peu vers la droite, tandis que P s'abaisse *un peu* sur cette verticale. En effet, c_2 étant devenu relativement trop grand, il se dépose sur l'amalgame encore quelques ions mercure en échange d'un nombre égal d'ions étain. Il se précipite ainsi toujours *un peu* plus d'étain qu'on ne le déduirait de l'état de sursaturation primitif.

Pour la dérivée $\frac{d\Delta}{dx}$ on trouve, d'après (4):

$$\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0289 \times 0{,}4343 \frac{K_1 - K_2}{K_1(1-x) + K_2 x},$$

une expression que l'on peut écrire, pour presque toutes les valeurs de x:

$$\frac{d\Delta}{dx} = -\frac{0{,}0125}{1-x}.$$

On voit que la courbe $\Delta = f(x)$ s'abaisse *continuellement* depuis Δ_1 jusqu'à Δ_2. Pour $x = 1$, $\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0125 \frac{K_1}{K_2}$, ce qui est une valeur très grande, il est vrai, mais pas encore égale à l'infini négatif.

Les mêmes remarques s'appliquent à la courbe $\Delta = f(c_2)$, mais dans l'ordre de succession contraire, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Si nous abandonnons l'hypothèse que K_1 et K_2 sont indépendants de x, il *peut* se présenter des maxima et des minima, et la courbe $\Delta = f(c_2)$ n'est plus tout à fait la symétrique de la courbe $\Delta = f(x)$.

Examinons maintenant d'un plus près le cas où K_1 et K_2 sont encore fonctions de x.

III. Dans un travail précédent [1]) j'ai fait voir que, quand on admet comme exacte l'équation d'état de VAN DER WAALS, μ_{m_1} peut être représenté par:

$$\mu_{m_1} = (\mu'_{m_1})_0 + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT\,log(1-x),$$

où

$$A = a_1 b_2^{\,2} + a_2 b_1^{\,2} - 2\,a_{12} b_1 b_2\,,$$

et

$$b = b_1(1-x) + b_2 x = b_1(1+rx).$$

Cette expression, M. VAN DER WAALS lui-même l'a déjà donnée en 1891.

Pour μ_{m_2} on trouve:

$$\mu_{m_2} = (\mu'_{m_2})_0 + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT\,log\,x.$$

Si l'on admet que les grandeurs μ', relatives aux ions métal dans l'*electrolyte*, sont indépendantes de x en vertu de la faible concentration des ions, on trouve comme expression plus exacte que celle donnée plus haut:

$$\Delta = \frac{[(\mu'_{m_1})_0 - \mu'_{e_1}] + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT\,log\,\frac{1-x}{c_1}}{\nu_1 \varepsilon} =$$

$$= \frac{[(\mu'_{m_2})_0 - \mu'_{e_2}] + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT\,log\,\frac{x}{c_2}}{\nu_2 \varepsilon},$$

ce qui, eu égard à

$$(\mu'_{m_1})_0 - \mu_{e_1} = RT\,log(K_1)_0 \quad \text{et} \quad (\mu'_{m_2})_0 - \mu_{e_2} = RT\,log(K_2)_0\,,$$

se transforme en

$$\Delta = \frac{RT}{\nu_1\varepsilon}\,log\left[(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2}\,\frac{1-x}{c_1}\right] = \frac{RT}{\nu_2\varepsilon}\,log\left[(K_2)_0\, e^{\beta_2 (1-x)^2}\,\frac{x}{c_2}\right],$$

si l'on pose pour abréger:

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 270, 1903.

$$\beta_1 = \frac{A}{RT\,b_1 b^2}; \quad \beta_2 = \frac{A}{RT\,b_2 b^2}.$$

Admettant $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ et remplacant c_2 par la valeur

$$c_2 = \frac{c}{1 + \frac{(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2}(1-x)}{(K_2)_0\, e^{\beta_2 (1-x)^2}\, x}}, \qquad (3bis)$$

tirée de

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2}(1-x)}{(K_2)_0\, e^{\beta_1 (1-x)^2}\, x},$$

on obtient, à 18° C., pour $c = 1$:

$$\Delta_{\substack{18^0 \\ c=1}} = \frac{0{,}0578}{\nu}\, log^{10} \left[(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2}(1-x) + (K_2)_0\, e^{\beta_2 (1-x)^2} x \right]. \quad (4bis)$$

Avec ces expressions plus précises ($3bis$) et ($4bis$) l'allure générale des deux courbes est encore la même que précédemment. Il se pourrait toutefois qu'il se présente maintenant un maximum ou un minimum. En effet, comme

$$\frac{d(\beta_1 x^2)}{dx} = \frac{2A}{RT}\frac{x}{b^3} \quad \text{et} \quad \frac{d(\beta_2 (1-x)^2)}{dx} = -\frac{2A}{RT}\frac{1-x}{b^3},$$

nous trouvons maintenant, avec $\nu = 2$:

$$\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0125 \frac{\left[1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}\right]\left[(K_1)_0 e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0 e^{\beta_2 (1-x)^2}\right]}{N}. \quad (6)$$

Or, cette expression s'annulle en premier lieu si

$$1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3} = 0.$$

Mais il est aisé de faire voir [1]) que dans ce cas $\frac{\partial \mu_{m_1}}{\partial x}$ et $\frac{\partial \mu_{m_2}}{\partial x}$ sont tous

[1]) M. le Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM m'a fait remarquer que l'existence de maxima et de minima, comme conséquence du fait que *ce* facteur s'annulle, pourrait bien, et pour plus d'une raison, se présenter dans la région *instable*. Une étude entreprise dans ce but, que je reproduis ici, a confirmé cette prévision.

deux $= 0$, ce qui indique que nous avons affaire à des états *labiles*, puisque nous nous trouvons alors sur une courbe *spinodale* de la surface ψ. Il faudrait donc que le mélange homogène se fût déjà séparé depuis longtemps en deux phases coexistantes — liquides ou solides — de composition différente.

Ce que nous venons de dire peut d'ailleurs être démontré d'une manière générale. La formule (1*bis*) peut notamment s'écrire:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu\varepsilon} log \left[e^{\frac{\mu_{m_1} - \mu'_{c_1}}{RT}} + e^{\frac{\mu_{m_2} - \mu'_{c_2}}{RT}} \right],$$

si l'on a égard aux expressions données plus haut pour $(K_1)_0$, $(K_2)_0$, μ_{m_1} et μ_{m_2}. Si nous admettons donc comme tantôt que μ'_{c_1} et μ'_{c_2} sont indépendants de c_1 et c_2, donc aussi de x (l'électrolyte étant supposé en solution très *diluée*), nous trouvons:

$$\frac{d\Delta}{dx} = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \frac{1}{N} \left[e^{\frac{\mu_{m_1} - \mu'_{c_1}}{RT}} \frac{\partial \mu_{m_1}}{\partial x} + e^{\frac{\mu_{m_2} - \mu'_{c_2}}{RT}} \frac{\partial \mu_{m_2}}{\partial x} \right].$$

Comme

$$\mu_{m_1} = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}; \quad \mu_{m_2} = \zeta + (1-x)\frac{\partial \zeta}{\partial x},$$

ζ étant le potentiel thermodynamique total, nous aurons:

$$\frac{\partial \mu_{m_1}}{\partial x} = -x\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial \mu_{m_2}}{\partial x} = (1-x)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2},$$

et l'on a

$$\frac{d\Delta}{dx} = -\frac{RT}{\nu\varepsilon} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \left[x\, e^{\frac{\mu_{m_1} - \mu'_{c_1}}{RT}} - (1-x)\, e^{\frac{\mu_{m_2} - \mu'_{c_2}}{RT}} \right].$$

Cette dérivée peut donc s'annuller, ou bien parce que $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ devient nul $\left(\frac{\partial \mu_{m1}}{\partial x}\right.$ et $\frac{\partial \mu_{m2}}{\partial x}$ s'annullent alors en même temps$\left.\right)$, ou bien parce que le deuxième facteur s'évanouit. Or $1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3} = 0$ coïncide avec $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$, ainsi qu'on le reconnaît aisément, p. ex. par différentiation de

μ_{m_1}; et il est prouvé par là que pratiquement le facteur en question ne peut jamais devenir nul, puisque $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ ne se rapporte qu'à des points dans la région *labile*.

Par contre il est possible que le second facteur s'annulle, c. à d. que

$$(K_1)_0 \, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0 \, e^{\beta_2 (1-x)^2} = 0$$

(ce qui est identique avec $x\, e^{\frac{\mu_{m_1} - \mu'_{c_2}}{RT}} - (1-x) e^{\frac{\mu_{m_2} - \mu'_{c_2}}{RT}} = 0$), mais alors les valeurs de $(K_1)_0$ et $(K_2)_0$ ne peuvent pas différer aussi considérablement que nous l'avons admis jusqu'ici. Je traiterai ce cas séparément dans un paragraphe suivant.

Comme $\frac{c_1}{c_2}$ ou $\frac{1-c_2}{c_2}$ contient à présent, non seulement x et $1-x$, mais encore $e^{\beta_1 x^2}$ et $e^{\beta_2 (1-x)^2}$, il n'est plus possible d'exprimer $1-x$ et x explicitement en fonction de c_2, et de même on ne peut plus exprimer Δ comme fonction explicite de c_2, ainsi que nous l'avons fait dans la formule (5). La courbe $\Delta = f(c_2)$ ne sera donc plus la symétrique de $\Delta = f(x)$, ainsi qu'on le reconnaît d'ailleurs par la comparaison des expressions $\frac{d\Delta}{dc_2}$ et $\frac{d\Delta}{dx}$. Il suit notamment de ($3bis$) que

$$\frac{dc_2}{dx} = \frac{(K_1)_0 (K_2)_0 \, e^{\beta_1 x^2 + \beta_2 (1-x)^2} \left(1 - \frac{2A}{RT} \frac{x(1-x)}{b^3}\right)}{[(K_1)_0 \, e^{\beta_1 x^2}(1-x) + (K_2)_0 \, e^{\beta_2 (1-x)^2} x]^2}.$$

En combinaison avec (6) cette expression donne:

$$\frac{d\Delta}{dc_2} = -0{,}0125 \frac{[(K_1)_0 \, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0 \, e^{\beta_2 (1-x)^2}] \times N}{(K_1)_0 (K_2)_0 \, e^{\beta_1 x^2 + \beta_2 (1-x)^2}}. \qquad (7)$$

On voit que le facteur $1 - \frac{2A}{RT} \frac{x(1-x)}{b^3}$ a disparu. Toutefois, comme

$$\frac{d^2 \Delta}{dc_2^{\,2}} = \frac{d}{dx}\left(\frac{d\Delta}{dc_2}\right) \times \frac{dx}{dc_2},$$

et que $\frac{dx}{dc_2}$ contient ce facteur dans le *dénominateur*, on voit que

$\frac{d^2\Delta}{dc_2^{\,2}} = \infty$ pour les valeurs de x pour lesquelles ce facteur $= 0$. En ces points la courbe doit présenter des *points de rebroussement*. Nous venons de voir, il est vrai, que ces circonstances ne se présentent que dans la région labile; nous n'avons donc pas besoin de nous y arrêter.

III. Examinons maintenant le cas où les caractères électromoteurs des deux métaux sont *fort peu différents* l'un de l'autre, comme c'est le cas p. ex. pour le mercure et l'argent, l'étain et le plomb, etc. Avec le premier système de deux métaux on a:

Δ_1 (mercure) $= -1{,}027$	Δ_2 (argent) $= -1.048$
$K_1 = 10^{-17{,}8 \times 2}$	$K_2 = 10^{-18{,}1}$

Mais il se présente ici cette circonstance désagréable que les valences sont différentes ($\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$), ce qui rend les formules très compliquées. C'est pourquoi je préfère prendre comme exemple le système étain-plomb, où

Δ_1 (étain) $= -0{,}085$	Δ_2 (plomb) $= -0{,}129$
$K_1 = 10^{-3}$	$K_2 = 10^{-4{,}5}$.

La formule (4) devient alors ($\nu = 2$):

$$\Delta = 0{,}0289 \; log^{10} (10^{-3} (1-x) + 10^{-4{,}5} x),$$

puisqu'il n'est *plus* permis de négliger K_2 vis à vis de K_1. Comme

$$\Delta_1 = 0{,}0289 \; log^{10} \, 10^{-3},$$

on peut encore écrire:

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289 \; log^{10} ((1-x) + 0{,}030 \, x),$$

ce qui exprime une décroissance plus régulière depuis Δ_1 jusqu'à Δ_2 (voir fig. 2).

Si l'on tient compte de la correction traitée au § III, (4*bis*) peut être mis sous la forme ($\nu = 2$):

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289 \; log^{10} \left[e^{\beta_1 x^2} (1-x) + \frac{(K_2)_0}{(K_1)_0} e^{\beta_2 (1-x)^2} x \right].$$

D'après (6), $\frac{d\Delta}{dx}$ peut maintenant s'annuler dès que

$$(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0\, e^{\beta_2 (1-x)^2} = 0,$$

c. à d. si

$$e^{\beta_1 x^2 - \beta_2 (1-x)^2} = \frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}.$$

Si l'on remplace β_1 et β_2 par leurs valeurs, cette égalité devient

$$\frac{A}{RTb^2}\left(\frac{x^2}{b_1} - \frac{(1-x)^2}{b_2}\right) = log\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0},$$

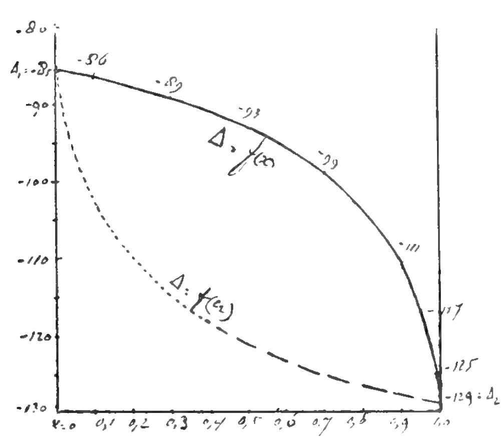


Fig. 2.

ou bien, comme $\frac{A}{b_1^{\,3}} = \alpha_1$ [1]) et $b = b_1\left(1 + \frac{\theta}{b_1}x\right) = b_1(1 + rx)$:

$$\frac{\alpha_1}{RT}\,\frac{b_2 x^2 - b_1(1-x)^2}{b_2(1+rx)^2} = log\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0},$$

ou encore, avec $\alpha_1 = \alpha q_0$:

$$\frac{\alpha q_0}{RT_0}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{b_1}{b_2}\,\frac{2x - 1 + rx^2}{(1+rx)^2} = log\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}.$$

Posant encore $\frac{RT_0}{q_0} = \theta$ et remplaçant $\frac{b_1}{b_2}$ par $\frac{1}{r+1}$, nous obtenons,

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 271, 1903.

$$\frac{\alpha}{\theta}\frac{T_0}{T}\frac{1}{r+1}\frac{2r-1+rx^2}{(1+rx)^2}=log\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}. \qquad (8)$$

Dès que les grandeurs θ, α et r ont été déduites de la courbe de fusion on peut, pour des valeurs données de K_1 et K_2, calculer la valeur de x qui satisfait à l'équation précédente.

La valeur de α détermine s'il y a un maximum ou un minimum. Pour de très petites valeurs de x on peut notamment écrire:

$$\Delta=\Delta_1+0{,}0125\,log\left[(1-x)+\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}e^{\beta_2}x\right].$$

On voit donc que Δ commence par *croître* avec x si $\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}e^{\beta_2}-1>0$, donc si

$$e^{\beta_2}>\frac{(K_1)_0}{(K_2)_0}.$$

Or, nous avons toujours supposé $(K_1)_0>(K_2)_0$, ce qui fait qu'il n'est possible de satisfaire à l'inégalité précédente qu'avec des valeurs *positives* de β_2, c. à d. quand α est *positif*. Tel est p. ex. le cas pour des amalgames d'étain et sera probablement le cas pour tous les amalgames, pour des raisons que j'ai données antérieurement [1]).

Ainsi donc un *maximum* n'est possible que quand α est *positif*, un *minimum* quand α est *négatif*.

Un maximum ou minimum ne se présente toutefois que s'il est possible de satisfaire à (8) par une valeur de x comprise entre 0 et 1.

Comme l'expression $\frac{2x-1+rx^2}{(1+rx)^2}$ varie depuis -1 $(x=0)$ jusqu'à $\frac{1}{1+r}$ $(x=1)$, on voit que pour α *positif* on doit avoir

$$\frac{\alpha}{\theta}\frac{T_0}{T}\frac{1}{r+1}>log\frac{(K_1)_0}{(K_2)_0},\ \text{c. à d.}>\frac{\Delta_1-\Delta_2}{0{,}0125}, \qquad (8a)$$

afin qu'il se présente un maximum pour une valeur de x comprise entre 0 et 1. Si l'inégalité devenait une égalité on trouverait un maximum pour $x=0$.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 264, 1903.

Si α est *négatif*, la condition de l'existence d'un minimum entre $x = 0$ et $x = 1$ est évidemment:

$$\frac{-\alpha}{\theta} \frac{T_0}{T} \frac{1}{(r+1)^2} > log \frac{(K_1)_0}{(K_2)_0} \text{ ou } > \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{0{,}0125}. \qquad (8b)$$

Dans le cas d'égalité le minimum coïncide avec $x = 1$.

Les figg. 3 et 4 rendent, dans les deux cas, l'allure des deux courbes $\Delta = f(x)$ et $\Delta = f(c_2)$.

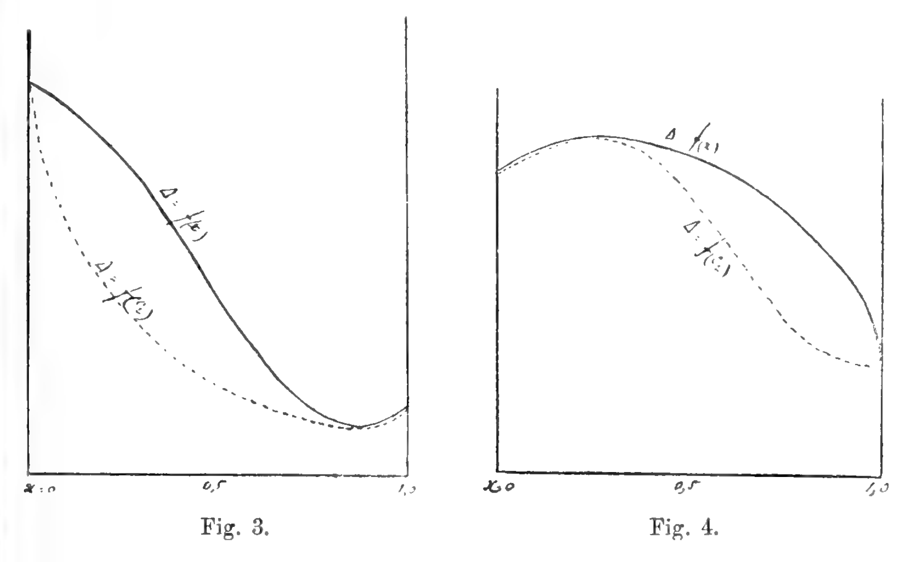


Fig. 3. Fig. 4.

D'après la formule (7), $\frac{d\Delta}{dc_2}$ s'annulle pour *la même* valeur de x que $\frac{d\Delta}{dx}$. Il suit d'ailleurs de (3*bis*) que l'on a alors $c_2 = \frac{1}{1 + \frac{1-x}{x}} = x$, de sorte que les courbes $\Delta = f(c_2)$ et $\Delta = f(x)$ sont tangentes au maximum ou minimum *commun*.

On voit immédiatement d'après (8*a*) que, si $(K_1)_0$ et $(K_2)_0$ — ou Δ_1 et Δ_2 — sont *peu* différents, l'existence d'un maximum est possible. Prenant par exemple pour α, θ, T_0 et r les valeurs trouvées pour l'étain et le mercure, nous devrions avoir, pour $T = T_0$:

$$\Delta_1 - \Delta_2 < \frac{0{,}0453}{0{,}396} \times \frac{1}{1 - 0{,}74} \times 0{,}0125, \text{ c. à d.} < 0{,}0057.$$

Or, pour l'étain et le mercure $\Delta_1 - \Delta_2 = 0{,}942$, une valeur beaucoup trop grande, comme nous l'avons déjà fait observer au § III. Si nous pouvions admettre, dans le système étain-plomb, les mêmes valeurs pour les grandeurs α etc., nous trouverions $\Delta_1 - \Delta_2 = 0{,}044$, ce qui serait encore à peu près 8 fois trop grand.

V. Je ferai enfin quelques remarques relatives à la courbe $\Delta = f(x)$, dans le cas où l'amalgame ne reste pas liquide (ou solide) pour *toutes* les valeurs de x, mais où il y a un domaine plus ou moins étendu dans lequel coexistent un amalgame solide et un autre liquide, comme c'est le cas pour le système étain-mercure au-dessous de 232°, mettons à 25°.

La fig. 5 fait voir quelle est, dans ce cas, l'allure des courbes $\Delta = f(x)$ et $\Delta = f(c_2)$, aussi bien pour l'amalgame liquide que pour l'amalgame solide.

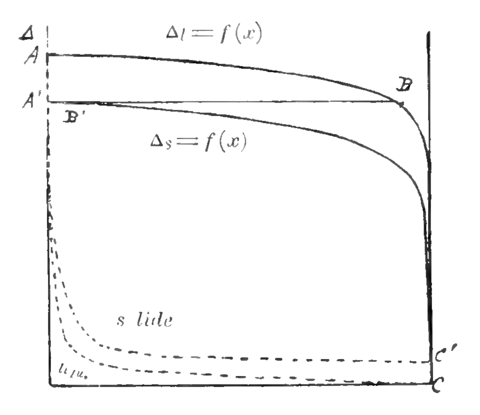


Fig. 5.

Les courbes représentent en partie des états stables, en partie des états *métastabiles*. Il est facile de voir comment ces courbes sont situées l'une par rapport à l'autre.

Le point de fusion de l'étain pur est 232°; à 25° l'étain liquide est donc *métastabile*, de sorte que $\mu_l > \mu_s$. Or, d'après la formule (1),

$$\Delta_1 = \frac{\mu_{m_1} - \mu_e}{\nu\varepsilon},$$

de sorte que, comme μ_l est le même dans les deux cas (puisqu'on suppose que la concentration des ions métal reste normale), on a aussi $(\Delta_1)_l > (\Delta_1)_s$; en d'autres termes, le point A (fig. 5) est situé *au-dessus*

de A'. On constate de la même façon que — la phase liquide étant la phase *stable* pour le mercure à 25° — $(\Delta_2)_l < (\Delta_2)_s$, et que par conséquent le point C est placé *au-dessous* de C'.

Les deux lignes ABC et $A'B'C'$, qui représentent respectivement $\Delta = f(x)$ pour les amalgames liquide et solide, doivent donc nécessairement se couper dans le voisinage de C', notamment parce que la formule (4*a*), c. à d.

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289 \, log^{10} (1 - x),$$

s'applique jusque tout près de $x = 1$ ($x = 1 - 10^{-30}$), de sorte que dans tout ce domaine on a, pour une même valeur de x,

$$\Delta_l - \Delta_s = (\Delta_1)_l - (\Delta_1)_s,$$

et cela jusque dans le voisinage *immédiat* de C', où le parallélisme des deux courbes cesse parce que l'influence du terme avec K_2 commence à se faire sentir.

Comme les deux courbes $\Delta = f(c_2)$ sont à peu près les symétriques des deux autres, ces courbes-là doivent s'entrecouper dans le voisinage immédiat de A'.

Si nous avions pris comme exemple non le système étain-mercure, mais le système étain-plomb, les deux courbes $\Delta = f(x)$ et de même les deux courbes $\Delta = f(c_2)$ — auraient pu s'entrecouper *à plus grande distance de* C' — ou de A'. Dans ce cas en effet la valeur de Δ n'est plus donnée par (4*a*) mais par (4), et le parallélisme disparaît déjà plus loin de $x = 1$.

Le point d'intersection situé près de A' — que nous désignerons par S — est un point très remarquable. En ce point en effet un seul et même électrolyte est en équilibre avec l'amalgame solide B' et l'amalgame liquide B. En ce point *coexistent* donc ces deux phases à 25°. Ainsi que la figure le montre clairement, la composition de l'amalgame liquide (donnée par le point B) est très rapprochée du mercure pur (M. VAN HETEREN trouva $x = 0{,}988$ [1])), tandis que celle de l'amalgame solide (le point B') doit être *excessivement rapprochée* de l'étain pur ($x = 0{,}01$ d'après M. VAN HETEREN).

On voit ainsi que pratiquement l'allure de la courbe $\Delta = f(x)$ est la

---

[1]) Le x de M. VAN HETEREN est ici remplacé par $1 - x$ et réciproquement.

suivante. De $x=0$ à $x=0{,}01$ on suit la courbe $A'B'$ (*phase solide*) de $x=0{,}01$ à $x=0{,}988$ la ligne droite $B'B$ (coexistence de la phase solide ($x=0{,}01$) avec la phase liquide ($x=0{,}988$) en diverses proportions), de $x=0{,}988$ à $x=1$ la courbe BC (*phase liquide*).

Si B' correspond réellement à $x=0{,}01$, il est aisé de calculer $\Delta_{A'}-\Delta_{B'}$. Car, d'après (4*a*), on a

$$\Delta_1-\Delta=-\,0{,}0289\ log^{10}\,0{,}99=0{,}000125,$$

c. à d. que $\Delta_1-\Delta=0{,}125$ mV. Les expériences de M. VAN HETEREN ont fourni les valeurs 0,78, 0,24, 0,17 et 0,10 (il a admis 0,5) [1].

On reconnaît immédiatement que le point d'intersection près de C' n'a aucune signification. En ce point les valeurs de A sont les mêmes, il est vrai, mais les électrolytes, avec lesquels les deux phases sont en équilibre, n'ont pas la même composition.

Comparons encore les valeurs de Δ, trouvées par M. VAN HETEREN (avec des solutions de pyridine) [2] entre $x=0{,}988$ et $x=1$, avec celles que l'on calcule au moyen de la formule (4*a*) (qui s'applique jusqu'à $x=1-10^{-30}$). Si nous représentons à cet effet par Δ_0 la valeur de Δ qui correspond à $x=0{,}988$ et si nous tenons compte du terme correctif dans (4*bis*), nous trouvons:

$$\left.\begin{aligned}\Delta_0&=\Delta_1+0{,}0289\ log^{10}\,0{,}012+0{,}0125\,\frac{\alpha}{b}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{(0{,}988)^2}{(1+0{,}988r)^2}\\ \Delta&=\Delta_1+0{,}0289\ log^{10}(1-x)+0{,}0125\,\frac{\alpha}{b}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{x^2}{(1+rx)^2}\end{aligned}\right\}.$$

Nous remplaçons β_1 par sa valeur (voir plus haut):

$$\beta_1=\frac{A}{RTb_1b^2}=\frac{A}{RTb_1{}^3}\frac{1}{(1+rx)^2}=\frac{\alpha_1}{RT}\frac{1}{(1+rx)^2}=$$

$$=\frac{\alpha q_0}{RT_0}\frac{T_0}{T}\frac{1}{(1+rx)^2}=\frac{\alpha}{b}\frac{T_0}{T}\frac{1}{(1+rx)^2};$$

et comme $\dfrac{a}{b}=0{,}1144$, $\dfrac{T_0}{T}=\dfrac{504{,}8}{298{,}2}=1{,}693$, $r=-\,0{,}74$, il vient:

[1]) Dissertation, p. 39.
[2]) *Ibidem*, Tableau 8.

$$(\Delta_0 - \Delta)_{18^\circ} = 0{,}0289\,(log^{10}\,0{,}012 - log^{10}(1-x)) +$$
$$+ 0{,}00242\left[13{,}5 - \frac{x^2}{(1-0{,}74x)^2}\right],$$

ou bien

$$(\Delta_0 - \Delta)_{18^\circ} = [-55{,}5 - 28{,}9\,log^{10}(1-x)] + \left[32{,}7 - 2{,}42\,\frac{x^2}{(1-0{,}74x)^2}\right],$$

en millivolts. La concentration de l'électrolyte a disparu avec Δ_1. Nous obtenons maintenant le tableau suivant:

$1-x$	1er Terme	2e Terme	$(\Delta_0-\Delta)_{18^\circ}$	id. 25°	id. trouvé	Ecart.
(0,000010)	89,0	—3,1	85,9	87,9	92,4	(—4,5)
0,000104	59,6	—3,1	56,5	57,8	57,6	+ 0,2
0,000156	54,0	—3,1	50,9	52,1	51,7	+ 0,4
0,00090	32,5	—2,9	29,6	30,3	28,2	+ 2,1
0,00099	31,3	—2,8	28,5	29,2	27,5	+ 1,7
0,00500	11,0	—1,8	9,2	9,4	8,8	+ 0,6
0,00528	10,3	—1,7	8,6	8,8	8,2	+ 0,6
0,01	2,3	—0,5	1,8	1,8	2,3	— 0,5

Pour la réduction de 18° à 25° nous avons multiplié par $1 + \frac{7}{291} = 1 + \frac{1}{42}$ (vu le facteur RT dans l'expression de Δ). Si l'on tient compte de l'incertitude des valeurs de x, toutes très voisines de l'unité, l'accord est particulièrement bon, de sorte que l'on peut dire que la formule corrigée (4*bis*), où l'on a substitué pour les grandeurs α etc. les valeurs *déduites de la courbe de fusion*, rendent avec grande pré-

cision les valeurs de Δ, même pour des valeurs de x excessivement rapprochées de l'unité. On voit qu'en négligeant le terme correctif — ce qui donnerait la formule simple de M. NERNST, toutefois avec *log* $(1-x)$ — on augmenterait les résultats jusqu' à 3 millivolts [1]).

[1]) Je tiens à faire remarquer ici que l'accord plus parfait encore, obtenu par M. WIND avec sa formule appliquée à des amalgames de *cadmium* (Livre jubilaire de M. BOSSCHA, tome VI de ces *Archives*, p. 725) n'a pas une bien grande signification, à mon avis. Les coefficients qui entrent dans cette formule n'ont notamment pas été déduits de données *étrangères*, comme c'est le cas ici, mais des données même que la formule sert à représenter. Or, il me semble qu'il n'est pas bien difficile de bien rendre, à l'aide de deux coefficients, un *très petit* nombre de données. Mon expérience m'a d'ailleurs appris à être prudent sur ce point, car, il n'y a pas longtemps, j'étais parvenu à représenter, avec grande précision, 17 points de fusion, compris entre 212° et 80°, au moyen d'une formule à moitié théorique à moitié empirique, et cependant, en appliquant plus tard une formule *entièrement* théorique, contenant *moins* de coefficients, je trouvai un accord plus parfait encore, non seulement pour 17 mais pour les 22 points de fusion observés, jusqu'à — 19°. Voilà pourquoi j'attache plus d'importance à l'accord du tableau précédent, jusqu'à 1 millivolt environ près, qu'à la concordance par trop parfaite obtenue par M. WIND, à quelques centièmes de millivolts près.

Ajoutons à cela que la méthode appliquée ici, l'emploi du *potentiel thermodynamique* en rapport avec l'équation d'état de VAN DER WAALS, par laquelle nous avons trouvé pour le terme correctif une expression pleinement justifiée par la théorie, est préférable à des considérations où l'on *part* de la notion assez vague de *pression osmotique*.

Enfin, je dois avouer que je ne puis pas partager l'étonnement de M. BIJL (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, 41, 663, 1902), de voir la formule de M. WIND s'accorder si bien *même* avec des amalgames à 23 % de cadmium. En premier lieu, le bon accord avec *quatre* observations (à 75°), quand elles ont servi à la détermination de *deux* coefficients, n'a pas une bien grande signification, et en second lieu une bonne formule doit donner un bon accord, non seulement jusqu'à 23 %, mais même jusqu'à 100 %, si du moins la série des mélanges est ininterrompue. Or, on peut certainement attendre une pareille concordance de ma formule avec le terme correctif indiqué par M. VAN DER WAALS, ainsi que le prouve la représentation presque parfaite des températures de fusion des amalgames d'étain au moyen de cette formule, depuis 0 % jusqu'à 100 % de mercure.

SUR L'ASSIMILATION DE L'AZOTE LIBRE PAR LES BACTÉRIES

PAR

M. W. BEIJERINCK et A. VAN DELDEN.

On a vu [1]) que dans des solutions nourricières, qui ne contiennent que des traces de composés azotés mais où les autres aliments sont présents en quantité suffisante, avec le carbone sous forme d'hydrocarbure et où l'air a librement accès, l'infection par du terreau de jardin ou par toute autre terre fertile conduit à de riches cultures d'une bactérie caractéristique, l'*Azotobacter chroococcum*; cette bactérie l'emporte bientôt sur toutes les autres espèces qui l'accompagnent, au point de constituer la grande majorité des organismes présents dans la masse, sans la constituer toutefois exclusivement. Nous avons reconnu en outre que dans cette expérience l'azote libre de l'atmosphère peut être fixé en grandes quantités.

Des observations ultérieures nous ont appris qu'à l'état de culture pure, dans nos solutions nourricières pauvres en azote, le *Chroococcum* n'assimile pas notablement l'azote (Epreuves 31*a*, 31*b* et 31*c*); au contraire, sa croissance et sa multiplication s'arrêtent bientôt, bien que la source de carbone soit encore loin d'être épuisée. On doit conclure de là que la multiplication de *Chroococcum* dans les cultures grossières, accompagnée d'une consommation complète de la nourriture carbonique et de fixation d'azote, repose sur une symbiose avec d'autres microbes.

Nous avons reconnu que ces symbiontes, nécessaires au développement de *Chroococcum*, sont des bactéries appartenant à deux groupes: des bactéries sporogènes du genre *Granulobacter* et d'autres sans spores, dont nous avons particulièrement pu examiner deux formes d'une façon

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 190, 1903.

détaillée. Ces formes sont l'une l'*Aërobacter aërogenes* bien connu, l'autre une espèce très polymorphe, non encore décrite et à laquelle nous donnerons le nom de *Bacillus radiobacter.*

Toutes les espèces du genre *Granulobacter*, tant aérobies qu'anaérobies, possèdent déjà d'elles-mêmes le pouvoir de fixer l'azote libre; ce n'est toutefois qu'en symbiose avec *Chroococcum* que cette propriété est complètement développée.

Par contre, il est certain qu'*Aërogenes* ne peut pas fixer tout seul l'azote libre et nous ne sommes pas davantage parvenus à démontrer ce pouvoir pour des cultures pures de *Radiobacter*.

On voit ainsi qu'*Aërogenes* et *Radiobacter* acquièrent la propriété d'assimilation par symbiose avec *Chroococcum*, à moins que ce ne soit le *Chroococcum* même qui acquière ainsi cette même propriété. Il se pourrait d'ailleurs que les deux éventualités soient réalisées à la fois.

Nous avons cru pendant longtemps que le *Chroococcum* seul devenait par symbiose l'agent fixateur. A présent nous sommes d'un avis contraire et devons admettre que ce sont précisément *Radiobacter* et *Aërogenes* qui acquièrent ce remarquable pouvoir par symbiose. Pour *Radiobacter*, qui est proche parent du *B. radicicola* des tubercules des Papilionacées, cette manière de voir paraît naturelle, mais nous devons accorder qu'il en est autrement pour les différentes formes d'*Aërogenes*. Aussi avons-nous hésité longtemps avant d'admettre la possibilité d'une assimilation d'azote par ce dernier groupe, surtout parce que ce ne sont pas toutes les expériences, sans exception, qui permettent de se convaincre de la réalité du phénomène; cela nous engagea à chercher si, dans les expériences avec *Aërogenes* et *Chroococcum*, où nous observions réellement une fixation d'azote, il n'y avait pas eu fortuitement infection par *Granulobacter*. Mais, comme l'examen le plus minutieux de nos cultures décisives ne nous a jamais fait découvrir ce dernier genre, nous sommes bien forcés de considérer également l'*Aërogenes* comme un fixateur d'azote par symbiose avec *Chroococcum*.

En étudiant les combinaisons des *Granulobacter* avec *Chroococcum* nous avons découvert la circonstance remarquable suivante: *Le nombre des bâtonnets de Granulobacter, présents dans les solutions nourricières et suffisants pour produire une croissance profuse du Chroococcum, peut être si petit qu'il est souvent difficile de les découvrir au microscope parmi les milliers de cellules de Chroococcum.* D'un côté, il nous semble prouvé par là que l'avantage de la symbiose de *Chroococcum* pour les bactéries

fixatrices d'azote ne peut pas consister en une simple diminution de la pression de l'oxygène, par suite de la forte croissance de *Chroococcum*, bien qu'il soit démontré que cette diminution de pression est propice à la fixation d'azote, du moins par *Granulobacter*. *D'un autre côté nous en tirons cette conclusion importante que le premier produit de l'assimilation d'azote est un composé azoté qui existe dans le liquide à l'état libre, c. à d. en dehors des bactéries qui le forment, et est ainsi à la disposition de tous les microbes et autres organismes dont il peut satisfaire le besoin d'azote.*

Cette règle doit être générale. Elle est certainement vraie pour le produit engendré par *Granulobacter* et absorbé par *Chroococcum*, qui s'en sert pour sa croissance. Elle doit aussi s'appliquer au composé azoté produit par *Radiobacter*, car, bien que dans la symbiose de cette espèce avec *Chroococcum* dans un liquide nourricier privé d'azote ce soit surtout le *Radiobacter* qui se développe, on observe néanmoins aussi une forte croissance de *Chroococcum*, de sorte que cette espèce aussi y doit avoir une combinaison azotée à sa disposition. Dans ces conditions il n'y a pas lieu de douter que la même règle s'applique à *Aërogenes*.

Nous n'avons pas encore pu déterminer la nature de cette combinaison, formée aux dépens de l'azote libre de l'atmosphère; à la fin de ce travail nous donnerons quelques considérations relatives à ce produit. Pourtant son existence certaine renverse la vieille théorie, d'après laquelle l'albumine des bactéries serait le premier produit d'assimilation d'azote que l'on puisse reconnaître, de sorte que l'opinion actuellement la plus répandue, au sujet de l'augmentation naturelle de la quantité d'azote dans le sol, doit également être modifiée.

Comme les spores, surtout celles des espèces aérobies de *Granulobacter*, sont très résistantes et supportent même une forte ébullition, et que la présence de ces microbes dans les cultures de *Chroococcum*, même quand cette présence peut être décelée difficilement par un examen microscopique, suffit à produire une notable fixation d'azote, il est nécessaire de prendre des précautions toutes particulières pour les cultures combinées avec les espèces qui n'engendrent pas de spores, et de stériliser soigneusement les liquides nourriciers. C'est cette circonstance qui a fait que nous avons cru pendant si longtemps que, chaque fois que nous observions une fixation d'azote dans les cultures de *Chroococcum*, combiné avec des microbes non-sporogènes, ces cultures contenaient

quelques rares germes de *Granulobacter* qui, en dépit de toutes nos précautions, avaient été présents dans la matière d'infection considérée à tort comme pure, et avaient ainsi passé dans le liquide nourricier ou y étaient tombés lors de l'infection. Mais, ainsi que nous l'avons dit tantôt, après de nombreuses expériences, il n'était plus possible de douter de l'exactitude de nos observations.

Toutes les espèces du genre *Granulobacter* perdent facilement leur pouvoir fixateur d'azote libre par une culture prolongée à l'air, comme c'est le cas p. ex. pour les cultures pures sur un terrain solide. La preuve de ce fait nous a paru importante et nous a engagés à insérer dans les tableaux mainte détermination qui autrement n'aurait pas dû être prise en considération, eu égard à la faible quantité d'azote fixée. Mais, comme ces déterminations se rapportaient toujours à des cultures qui, au commencement, c. à d. après leur isolation récente, avaient donné un gain d'azote très considérable, il n'était pas sans intérêt de les noter.

La perte de cette fonction va exactement de pair avec le pouvoir que possèdent les mêmes formes de se contenter de peu d'oxygène pour leur croissance, c. à d. avec la perte de leur microaérophilie, ce qui résulte aussi de leur culture en plein air. [1])

Pour des expériences sur la fixation d'azote, où l'on se sert de *Granulobacter*, ces remarques sont importantes: si l'on désire fixer beaucoup d'azote, il est recommandable de se servir de cultures pures fraîchement isolées. A cet effet on doit introduire dans la solution nourricière du terreau pasteurisé et le *Chroococcum*; au bout de 2 à 3 jours on obtient une culture profuse de *Granulobacter* + *Chroococcum*. On inocule ensuite sur de l'agar au glucose, et les colonies aérobies de *Granulobacter* ainsi obtenues, qui généralement s'étendent de tous côtés jusqu'à de grandes distances, sont immédiatement mises à profit pour les cultures combinées. Si l'on veut transporter le microbe sur un terrain solide dans des éprouvettes pour des cultures en séries, on fait bien d'y ajouter le *Chroococcum*, parce qu'on évite ainsi jusqu'à un certain point la dégénérescence du *Granulobacter*, le *Chroococcum* diminuant la tension de l'oxygène en solution dans le milieu de culture.

La haute pression de l'oxygène atmosphérique a pourtant une influence

---

[1]) On ne peut pas se servir ici du mot „anaérobiose", puisqu'il s'agit d'espèces qui se laissent fort bien cultiver à l'air libre.

analogue sur la variation de *Chroococcum* et sur celle des symbiontes qui ne forment pas de spores, notamment le *Radiobacter*, quoiqu'ici les effets soient moins nets et échappent aisément à l'observation. Je dois toutefois insister ici sur ce point. Le *Chroococcum* est une bactérie très variable, tant au point de vue de la physiologie de sa nutrition que sous d'autres rapports; c'est ainsi qu'elle peut perdre sa propriété remarquable de se colorer en brun, parfois de façon locale dans une seule colonie, de manière à donner une colonie divisée en de nombreux secteurs, les uns obscurs les autres clairs. C'est cette variation qui explique les irrégularités des nombres obtenus dans l'analyse de nos accumulations, si le mélange des espèces obtenu dans chaque cas particulier ou le procédé de culture ne fournissent pas une explication suffisante des divergences observées.

Nous pouvons donc dire tout simplement que la fixation d'azote exige un état déterminé d'accomodation, qui se trouve réalisé chez les germes en question, aussi bien dans le sol même que dans les cultures fraîchement isolées, obtenues par le procédé des plaques, et qui se perd plus ou moins rapidement. et d'une façon plus ou moins complète, dans nos cultures en plein air et sur substratum solide. En transportant toutefois les accumulations sans interruption dans les solutions nourricières, la constance peut être conservée.

On verra que nos expériences ressemblent à celles de M. WINOGRADSKY [1]). Que nous sommes arrivés, à plus d'un point de vue, à d'autres résultats que lui doit être attribué pour une partie au fait que nous avons diminué, pour une partie de nos expériences, ou même empêché complètement l'anaérobiose qui était la base des expériences de ce savant; pour une autre partie à l'introduction de *Chroococcum*, par laquelle nous avons atteint une amélioration notable du procédé de culture, même dans les expériences avec des organismes anaérobies, ce qui nous a permis, dans des cas avantageux, de fixer deux fois plus d'azote libre que les quantités les plus fortes que M. WINOGRADSKY a obtenues.

---

[1]) Recherches sur l'assimilation de l'azote libre de l'atmosphère par les microbes. *Arch. d. Sc. biol. de St. Pétersbourg*, T. III, 1895, n°. 4.

1. Les cultures accumulatrices de Chroococcum au point de vue bactériologique.

Pour l'accumulation de *Chroococcum* nous nous sommes servis du liquide nourricier suivant, déjà décrit antérieurement: Eau de conduite 100, mannite (ou glucose) 2, K^2HPO^4 0,05. Nous en avons introduit une couche peu épaisse dans de grands ballons à fond plat, et nous avons cultivé pendant 24 heures environ à 28° C. et plus loin à 23° C. Les ballons étaient bouchés au moyen d'ouate et avec du papier à filtrer entouré d'un fil de plomb; une aération artificielle de la mince couche liquide était superflue. Nous avons établi par plusieurs expériences qu'il n'était pas possible de reconnaître aux quantités d'azote fixé quand l'air entrant était privé de traces de combinaisons azotées, par un lavage à l'acide sulfurique, et quand il ne l'était pas, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, eu égard à la courte durée de l'expérience et des quantités considérables d'azote assimilées. D'ailleurs les cultures à croissance rapide et précoces, où le sucre disparaissait le plus vite, rapportaient le plus d'azote; cela ne s'applique toutefois pas aux cultures pures, dont la croissance est généralement lente.

La première infection de la solution nourricière avait lieu ordinairement avec du terreau frais; dans les inoculations suivantes il était inutile d'ajouter encore du terreau, quoique l'addition d'une petite quantité de terre stérilisée, dans le but d'introduire une petite quantité de composés azotés, fût très favorable à la croissance. Déjà au bout de deux ou trois transports les amibes, monades et infusoires ont disparu et, malgré le mélange assez complexe de bactéries, la culture conserve pendant tous les autres transports un caractère assez uniforme, toujours accompagné de fixation d'azote, ainsi que le prouva une série de plus de 40 transports.

Cette série entière de plus de 40 inoculations fut conduite dans la solution de mannite (100 p. d'eau de la distribution, 2 de mannite, 0,05 de K^2HPO^4). Une concentration de sucre plus forte que 2 à 4% ne se montra pas favorable à la fixation d'azote: quand on emploie plus de 2% la disparition du sucre est très lente. On peut opérer le transport d'une solution de mannite dans une solution de glucose (2 p. de glucose au lieu de mannite) et alors le rapport d'azote est très grand. Il n'est toutefois pas possible de faire ces transports sans interruption dans une liquide nourricier au glucose, parce qu'il se développe alors rapidement des bactéries aérobies acidifiantes, productrices d'acide lac-

tique, ou des ferments butyriques qui empêchent toute croissance. Les organismes aérobies acidifiant le glucose sont précisément les plus communes de toutes les bactéries, notamment les *Fluorescentes* (liquéfiantes et non liquéfiantes) et les espèces d'*Aërobacter*. Nous devons donc mettre en évidence que l'emploi de notre liquide nourricier, avec la mannite comme source de carbone, où non seulement le *Chroococcum*, qui est un puissant formateur d'alcali en toutes circonstances (même en présence de glucose), mais où les *Fluorescentes* aussi ne forment que de l'alcali et où le ferment butyrique ne se développe que difficilement, ou même pas du tout, a une importance capitale dans nos expériences. La simplicité et la netteté de nos résultats doivent être attribuées à cet emploi.

Aussi n'avons-nous généralement pas ajouté de craie à nos liquides de culture, et dans les cas où nous l'avons fait, pour neutraliser l'acide probablement formé, nous n'avons pas obtenu de résultats favorables. Nous devons même faire remarquer que, dans toutes les expériences rapidement terminées et qui rapportèrent beaucoup d'azote, nous n'avons pas pu déceler d'autre acide libre que de l'acide carbonique [1]), et que dans toutes celles où se formaient des quantités notables d'acide lactique ou butyrique libres, ce que la présence de craie n'empêchait qu'incomplètement, la fixation d'azote n'était que médiocre.

Dans tous les cas la culture accumulatrice de *Chroococcum* est capable de transformer un peu d'acide libre en acide carbonique et en eau. Quand il s'agit d'acide butyrique, cette oxydation est accompagnée d'une forte coloration brune des pellicules de *Chroococcum*, à laquelle on reconnaît immédiatement ces cultures. Mais toujours quand il y a production d'acide, d'une façon permanente ou passagère, le rapport d'azote fixé laisse à désirer.

Par contre, le développement d'anhydride carbonique et d'hydrogène par *Granulobacter* et *Aërobacter*, non accompagné de formation d'acide, indique une bonne assimilation d'azote. Bien souvent on constate alors la formation de petites quantités des alcools propylique et butylique.

a) Les symbiontes non-sporogènes de Chroococcum dans les cultures accumulatrices.

Au bout de 3 ou 4 jours *Chroococcum* remplit la masse entière du

[1]) Il est évident qu'il peut s'être formé de l'acide libre que les microbes oxydaient ou neutralisaient au fur et à mesure qu'il était mis en liberté.

liquide de culture d'un mucus assez transparent, dans lequel on distingue au microscope un grand nombre de bâtonnets très fins de diverses bactéries, à côté de l'espèce principale que l'on reconnaît immédiatement à sa forme plus grosse. Pour se rendre compte le plus tôt possible du mélange d'espèces assez varié, on n'a qu'à ensemencer d'une part sur du bouillon de viande à gélatine avec 3 % de saccharose et à cultiver à 23° C., d'autre part sur de l'agar pur dissous dans de l'eau de conduite contenant 2 % de glucose et 0,05 % de K^2HPO^4.

Au moyen du premier terrain de culture, sur lequel *Chroococcum* ne se développe pas (ou seulement par exception, en grandes colonies semblables à des gouttes d'eau), on obtient par ensemencement des accumulations, même après des inoculations répétées, un grand nombre d'espèces de bactéries, mais dans des rapports très variables. De beaucoup la plus répandue est une espèce de bactérie particulière, très variable, très intéressante à notre point de vue, non seulement parce qu'en symbiose avec *Chroococcum* (Epr. 39—44) elle permit d'obtenir l'assimilation de quantités considérables d'azote, mais encore parce qu'elle produisit l'assimilation d'azote dans quelques cultures d'espèces de *Granulobacter* (Epr. 28 et 29) où *Chroococcum* faisait défaut.

Elle donne naissance à des colonies de petite dimension, mucilagineuses, molles ou visqueuses, blanches, ne liquéfiant pas la gélatine, et engendrant de l'alcali en toutes circonstances. On observe d'ordinaire sur chaque colonie une pellicule irisée de carbonate de chaux, qui facilite le diagnostic sans toutefois l'assurer, parce que le même éclat de nacre s'observe sur les colonies d'*Aërogenes* et de *Coli*. A la surface de vieilles cultures sur bouillon de viande à gélatine, contenu dans des éprouvettes, il se forme une couche irisée par suite de la mise en liberté d'alcali, notamment à côté du trait inoculatoire, ce qui est aussi le cas chez plusieurs autres bactéries, e. a. du groupe des *Fluorescentes*, mais cela ne s'observe pas chez *Aërogenes* et *Coli* dont l'irisation se produit sur les colonies même. L'éclat nacré des colonies peut toutefois faire défaut et alors le diagnostic est plus difficile. En outre la forme et la dimension des colonies est très variable, et cette diversité est un caractère héréditaire. Après transport dans un bouillon à 0,02 % de nitrite ou 0,1 % de nitrate de potassium, on observe une dénitrification, c. à d. formation d'écume par la mise en liberté d'azote. Cette propriété serait très précieuse pour le diagnostic, si elle ne se perdait pas par culture. Dans nos cultures cette propriété ne se perdait toutefois pas, du moins quand nous inoculions dans du bouillon de viande à

gélatine, mais elle se perdait au contraire par transport dans la solution de mannite pauvre en azote; ce n'est que quand nous avions pris connaissance de ce fait que nous avons reconnu combien était commune cette espèce, que nous avions prise d'abord pour un mélange de plusieurs espèces. Sur un terrain d'agar au glucose avec phosphate de potassium les colonies deviennent assez grandes, surtout en présence de *Chroococcum*, et alors il est difficile de les distinguer d'*Aërogenes*, parce que tous deux recouvrent d'une couche aqueuse, assez transparente, les colonies de *Chroococcum* avec lesquelles ces microbes sont venus en contact.

Aussi bien les cultures dans un liquide que les colonies sur milieu solide sont constituées par de fins bâtonnets, mobiles ou immobiles. Surtout les bâtonnets mobiles peuvent devenir excessivement petits et rappellent alors vivement les exemplaires mobiles de *B. radicicola*. Les immobiles sont d'ordinaire plus grands, souvent un peu courbes et assez souvent groupés en masses étoilées, tout à fait semblables aux „étoiles" que j'ai décrites antérieurement pour la dernière espèce. Tout comme chez *B. radicicola* il semble que ces agrégats étoilés prennent naissance par un mode de ramification et de segmentation particulier. Ils sont souvent, mais pas toujours, entourés de mucus. D'ailleurs on ne les observe pas toujours et cette variabilité aussi augmente les difficultés du diagnostic de cette espèce. Mais, quoique ce groupement rayonné ne soit pas un phénomène constant, nous le considérons cependant comme important au double point de vue morphologique et systématique; c'est pourquoi nous avons choisi pour notre espèce le nom de *B. radiobacter*.

Si l'on transporte une culture pure dans notre solution de mannite pauvre en azote, on peut observer une croissance notable qui peut donner l'impression d'une accumulation d'azote. On ne constate toutefois une telle fixation d'azote que quand on a introduit en même temps le *Chroococcum* dans le liquide nourricier. Quand il se forme un mucus visqueux dans une pareille culture mixte, la croissance de *Chroococcum* reste en arrière et l'on n'observe qu'une faible assimilation d'azote. Par contre, si le mélange de bactéries reste mou et délié et se compose en majeure partie de *Chroococcum*, il est certain qu'il se fixe une grande quantité d'azote. Les cultures des expériences 13 et 14 sont p. ex. restées dans cet état et elles ont fixé en un mois 70 mgr. d'azote par litre de liquide de culture, et 4 mgr. par gr. de mannite transformé.

En dehors de la dénitrification dans un bouillon de viande avec 0,1% de KNO^3, nous n'avons pas observé de fermentation chez

Radiobacter, mais nous avons constaté une microaérophilie plus prononcée chez les cultures en solution sucrée que chez celles sans sucre. Ce sucre ne se transforme jamais en acide; au contraire, *Radiobacter* rend le liquide de culture toujours quelque peu alcalin. Des sels d'acides organiques sont énergiquement oxydés en anhydride carbonique et eau. Même les acétates ont été reconnus comme nutritifs. Nous avons également opéré avec succès avec des malates, des citrates, des propionates et des butyrates. L'optimum de croissance est situé entre 25 et 27° C., mais la température ordinaire est très favorable pour la fixation d'azote.

En examinant les accumulations transportées sur des plaques d'agar au glucose, on observe souvent des colonies minces, plates et transparentes qui sortent des grandes colonies de *Chroococcum*, dont elles s'éloignent en partie jusqu'à d'assez grandes distances. Leur transparence peut être telle qu'on ne les reconnaît que par un examen minutieux à la loupe, en lumière directe ou réfléchie. Elles peuvent aussi avoir une plus grande force végétative et former alors des plaques assez troubles, appliquées contre l'agar.

Au microscope on y trouve de petits bâtonnets, courts et minces, dont quelques-uns seulement sont mobiles. Dans tous leurs caractères principaux, comme au point de vue de la formation d'enzyme et de la nutrition, leur analogie avec *Radiobacter* est grande, mais nous ne sommes pas parvenus à démontrer avec certitude qu'en présence de *Chroococcum* ils fixent de l'azote; nous n'avons pas davantage observé de dénitrification. Nous les tenons néanmoins pour une forme dégénérée du *Radiobacter* même.

En transportant les cultures accumulatrices de *Chroococcum* sur du bouillon de viande à gélatine avec saccharose, on reconnaît avec un peu d'habitude, parmi les colonies de *Radiobacter*, çà et là, parfois même partout, deux formes d'*Aërobacter aërogenes* [1]) ainsi que *Aërobacter coli*. Chez ces espèces aussi on remarque l'irisation caractéristique pour les colonies de *Radiobacter*, mais celles d'*Aërogenes* et de *Coli* sont ordinairement beaucoup plus grandes que celles de *Radiobacter*. Sur de la gélatine au malt elles croissent aussi facilement et même avec plus de vigueur que *Radiobacter*; elles produisent alors souvent des bulles de gaz. Comme nous avons réussi à obtenir, dans les cultures mixtes de *Chroo-*

[1]) *Bacillus lactis aërogenes.*

coccum, à l'aide d'*Aërogenes* une faible assimilation d'azote libre [1]), nous communiquerons encore sur cette forme les détails suivants:

La variété nommée *Aërogenes* 1 dans les expériences répond aux descriptions ordinaires et engendre aux dépens du saccharose, outre de l'acide carbonique et de l'hydrogène, encore de l'acide lactique. Dans les accumulations de *Chroococcum* avec du glucose (liquide nourricier 2) où cette forme est présente, il se forme tant d'acide que la croissance de *Chroococcum* en est complètement arrêtée; on ne peut donc faire d'expériences avec cette espèce que dans une solution de mannite. La forme décrite comme *Aërogenes* 2 engendre dans du bouillon à saccharose, également de l'acide carbonique et de l'hydrogène, mais au lieu d'acide lactique une certaine quantité d'alcali. Dans les cultures accumulatrices cette propriété se conserve par transport, mais le pouvoir de fermentation et celui de former un alcali se perdent déjà après deux ou trois inoculations d'une culture pure dans du malt, en même temps que le pouvoir acidifiant prend naissance. Voilà donc un exemple typique d'accomodation à des conditions nutritives spécifiques. Je dois encore faire remarquer ici que toute séparation d'*Aërogenes* ne fournit pas nécessairement une forme avec laquelle il est possible d'obtenir, en compagnie de *Chroococcum*, une assimilation d'azote, et que même avec les formes en question les expériences n'ont pas réussi sans exception, ce qui nous a conduit à examiner maintes fois et avec beaucoup de soin les cultures où l'assimilation se produisait, sans que nous ayons pu y découvrir des bactéries étrangères.

Il n'y avait pas lieu d'examiner encore d'autres bactéries présentes dans les accumulations, non que les formes déjà mentionnées constituassent toute la richesse de cette flore, mais parce que nous croyions pouvoir conclure de l'apparition irrégulière de plusieurs d'entr'elles qu'elles ne pouvaient avoir qu'une importance fortuite. C'est ce que l'on peut certainement prétendre au sujet des *Fluorescentes*, dont *Fl. non liquefaciens* disparaît complètement après de nombreux transports, tandis que *Fl. liquefaciens* ne disparaît pas totalement, il est vrai, mais diminue souvent notablement après quelques inoculations, pour redevenir tout à coup beaucoup plus important. Il n'est toutefois pas impossible que la difficulté de reconnaître les espèces de bactéries en

---

[1]) Ainsi que nous l'avons déjà dit il n'a pas été possible de découvrir dans ces cultures mixtes, ni au microscope ni par culture, la moindre trace d'infection étrangère.

général ait fait que nous n'ayons pas trouvé l'une ou l'autre forme, importante cependant, mais qui n'existait pas par hasard dans notre série principale de plus de quarante inoculations, spécialement examinée. Je dois néanmoins faire observer que plusieurs autres séries plus petites ont été également examinées bactériologiquement d'une manière assez précise et que nous y avons toujours reconnu le *Radiobacter* et l'*Aërobacter* à côté de *Chroococcum.*

b) Les formes aérobies et sporogènes de Granulobacter comme compagnons de Chroococcum dans les cultures accumulatrices.

Les symbiontes de *Chroococcum* dont il vient d'être question n'engendrent pas de spores et ne se rencontrent donc pas dans les accumulations pasteurisées. Mais, aussi bien dans les accumulations ordinaires que dans celles que l'on obtient dans les liquides nourriciers infectés au moyen de terre pasteurisée et de *Chroococcum,* on rencontre encore toute une série de bactéries sporogènes dont, pour autant qu'elles se conservent dans les transports successifs, grâce à l'assimilation d'azote, plusieurs appartiennent au genre *Granulobacter.* Elles sont pour la plupart „aérobies", mais appartiennent aussi en partie aux ferments butyliques et butyriques „anaérobies", que nous traiterons spécialement dans le paragraphe suivant. Les mots „aérobie" et „anaérobie" sont employés ici dans le sens ordinaire, mais on doit remarquer que toutes les espèces de *Granulobacter* sont plus ou moins „microaérophiles" [1]), les ferments butyliques et butyriques même au point qu'en plein air ils ne croissent pas du tout et les autres fort peu. Quoique l'on puisse donc isoler et cultiver les dernières à l'air libre, ces espèces n'en supportent pas à la longue la pression complète et finissent par perdre plusieurs de leurs propriétés primitives. Pour les formes mobiles on peut démontrer la microaérophilie d'une façon particulièrement frappante : en préparation microscopique sous couvre-objet on les voit notamment se réunir, à la manière des spirilles, suivant une „ligne de respiration", à quelque distance du ménisque, où la pression de l'oxygène est relativement faible.

D'ordinaire il est aisé de reconnaître ces espèces aussi dans les accu-

[1]) Ainsi que je l'ai montré antérieurement (ces *Archives*, (2), 2, 397, 1899), il n'existe pas d'organismes anaérobies, dans le sens strict du mot; même les organismes appelés anaérobies ont besoin d'oxygène libre.

mulations obtenues par infection avec de la terre fraîche, mais dans les transports successifs cela devient de plus en plus difficile; au bout de plusieurs inoculations le *Radiobacter*, et les autres compagnons non sporogènes de *Chroococcum*, refoulent le *Granulobacter* d'une façon si complète, qu'il n'est plus possible de le découvrir sous le microscope et que même les méthodes par culture restent sans résultat.

Leur isolation réussit par contre aisément quand on part de la méthode, citée en seconde ligne, c. à d. de la culture „par accumulation partielle", qui résulte de l'infection d'une solution nourricière à mannite au moyen de terre pasteurisée et de *Chroococcum*. La pasteurisation s'obtient en suspendant la terre pendant 5 minutes dans de l'eau chauffée à 85° C. Dès que les cultures à 28° C. commencent à montrer une pellicule de *Chroococcum* bien développée, ce qui prouve que la fixation d'azote est en train, on s'en sert pour tracer des traits inoculatoires sur des plaques d'agar au glucose et phosphate [1]), donc sur le même terrain que celui sur lequel nous avons isolé le *Chroococcum* lui-même; ces plaques sont ensuite exposées également à une température de 28° C. Nous avons isolé de cette manière 5 formes appartenant au genre *Granulobacter* [2]), dont chacune fixe de l'azote par symbiose avec *Chroococcum*. Elles sont assez proches parents les unes des autres et peuvent probablement être réduites à une ou deux espèces.

Nous avons notamment constaté que les formes isolées des accumulations perdent plus ou moins complètement leur caractère primitif par transport répété dans les cultures pures; il en résulte une convergence des diverses formes vers une forme limite, qui n'est toutefois atteinte par aucune d'elles.

On doit chercher la raison de cette transformation dans le fait que ces organismes ne supportent pas, à la longue, la pression de l'oxygène atmosphérique; tout ce qui diminue cette pression retarde aussi la vitesse de transformation. On y arrive p. ex. en introduisant, dès le commence-

---

[1]) De pareilles plaques, obtenues au moyen de 2 gr. d'agar, 2 gr. de glucose et 0,05 gr. de K^2HPO^4 dans 100 cm³. d'eau de conduite, sont très humides après solidification dans la boîte de verre; on doit donc les chauffer avec précaution et lentement *à l'état solide* jusqu'à ce que leur surface soit entièrement „sèche". Les quelques gouttes d'eau qui s'évaporent se condensent sur le couvercle, que l'on essuie après.

[2]) Pour la description de ce genre je renvoie à mon travail: Sur la fermentation et les ferments butyliques. (Ces *Archives*, (1), 29, 10, 1896).

ment, dans les cultures pures de *Granulobacter* des espèces fortement aérophiles, p. ex. *Chroococcum* + *Radiobacter*. Mais même cet artifice ne préserve pas complètement contre une modification des propriétés originelles, et l'on trouve à la longue, en toutes circonstances, dans les cultures pures des variétés différentes de celles que l'on y avait introduites.

D'après les rapports de parenté les cinq formes aérobies, dont nous avons fait usage dans nos expériences, peuvent être classées comme suit:

Granulobacter polymyxa,
,, ,, var. *tenax*,
,, ,, var. *mucosum*,
,, *sphaericum*,
,, *reptans*.

Gr. polymyxa. Cette espèce, très répandue dans le sol, a déjà été décrite antérieurement par l'un de nous dans un travail sur la fermentation butylique [1]); nous l'avons retrouvée depuis très souvent dans le terreau de jardin. Le *B. solaniperda* KRAMER [2]) est probablement identique avec elle, ou du moins c'est une variété très voisine. Le *Polymyxa* produit dans l'extrait de malt une fermentation active et de longue durée; il se forme alors une culture mucilagineuse, qui se recouvre d'une couche de mousse filante et persistante et qui se dilate fortement par le gaz provenant de la fermentation et consistant presque exclusivement en acide carbonique. L'écume est constituée par des bâtonnets mobiles et par des clostridies minces, sporifères, ne contenant que peu de granulose. Sur de la gélatine au malt il commence par se former des colonies transparentes, minces, qui plus tard liquéfient énergiquement et sont alors fort semblables à celles de *B. mesentericus vulgatus*.

Cette espèce, je l'ai cultivée depuis plusieurs années comme une espèce aérobie ordinaire, et c'est avec une pareille culture d'ancienne date que j'ai observé, en symbiose avec *Chroococcum*, régulièrement une fixation notable d'azote (Epr. 45), tandis qu'une culture pure où le *Chroococcum* fait défaut ne se développe qu'exceptionnellement (voir § 5) dans la solution nutritive pauvre en azote. Les nitrates sont énergiquement réduits en nitrites et sels d'ammonium, mais non en azote. En

[1]) Fermentation et ferments butyliques (l. c. avec planche).
[2]) MIGULA, System der Bakterien, Bd. II, 1900, p. 573.

présence de sucre les premières substances constituent la meilleure source d'azote, mais les nitrites et les sels ammoniacaux aussi peuvent remplir ce rôle. Notre microbe supporte toutes ces combinaisons azotées dans des concentrations beaucoup plus élevées que *Chroococcum*, ce qui fait que quand on a un mélange des deux espèces dans une solution nourricière privée d'azote, la dernière disparaît par l'addition même de petites quantités (p. ex. 0,1 %) de ces combinaisons en faisant place au *Polymyxa*.

Les deux variétés de *Polymyxa*, qualifiées de *Tenax* et *Mucosum*, ont été isolées du sable de bruyère aride, où elles sont très répandues [1]). Le nom de *Tenax* a été donné à cette variété parce qu'elle s'attache fortement à l'agar, d'où elle ne se laisse détacher que difficilement au moyen d'un fil de platine. *Mucosum*, par contre, recouvre d'une couche mucilagineuse épaisse et peu adhérente la plaque d'agar au glucose et ressemble beaucoup à *Chroococcum*, sauf que les colonies de ce dernier sont troubles comme de l'empois, tandis que celles de *Mucosum* sont plutôt transparentes. Au microscope on observe chez *Tenax* et chez *Mucosum* des bâtonnets et de minces clostridies avec spores allongées (Epr. 47 et 48).

Granulobacter sphaericum. Cette bactérie intéressante a déjà été décrite brièvement dans une communication précédente sur des oligonitrophiles [2]). Depuis nous l'avons soumise à diverses expériences et nous l'avons isolée à nouveau maintes fois.

Les petites clostridies, presque sphériques ou piriformes, avec spores allongées, se laissent isoler ordinairement des accumulations infectées par du terreau ou par du sable des dunes, de préférence après chauffage de ces matériaux jusqu'à 85° C. Par transport les clostridies s'amincissent et s'allongent, tandis que, par une culture prolongée à l'air libre, plusieurs souches perdent leur force végétative. Dans d'autres cas la forme est beaucoup plus stable et se rapproche alors davantage de l'espèce précédente; chez cette forme moins variable les spores et les clostridies

---

[1]) Plusieurs échantillons de sable de bruyère, recueillis à Wageningen et pris à diverses profondeurs, m'ont été fournis par mon ami M. le Dr. O. Pitsch. Je n'ai pu déceler *A. chroococcum* dans aucun d'eux. Pourtant, au moyen des formes de *Granulobacter* que j'en ai isolées, je n'ai pu observer de fixation d'azote que quand le liquide de culture contenait en outre *A. chroococcum*, d'autre provenance, et j'ai vainement tâché d'isoler du sable d'autres espèces qui fixassent l'azote de l'air en symbiose avec *Granulobacter*.

[2]) Ces *Archives*, (2), 8, 204, 1903.

sont d'ailleurs plus grandes. La transformation des cultures est surtout lente quand on cultive sur de l'agar au glucose pauvre en azote; en symbiose avec *Chroococcum* + *Radiobacter* on observe alors une croissance exubérante et une forte formation de mucus chez les trois espèces. Nous n'avons jamais observé de croissance sur de la gélatine au malt. Les colonies sur de l'agar au glucose ont une tendance à se développer latéralement et à se ramifier; elles rappellent ainsi *Bacillus subtilis.*

La variabilité de *Gr. sphaericum* est intimement liée à sa microaérophilie, qui est assez prononcée. La forme n'est pas absolument anaérobie, ainsi qu'il résulte déjà de sa simple isolation à l'air libre; cependant les cultures exposées en plein air perdent rapidement leurs propriétés, surtout le pouvoir de fermentation et la tendance à former des clostridies. De même l'intensité avec laquelle se fixe l'azote libre en présence de *Chroococcum* diminue sous l'influence d'une aération prolongée; le pouvoir ne se perd toutefois pas complètement et, quand on ne regarde pas au temps, le rendement final, obtenu avec des cultures vieillies et peu actives, n'est même pas beaucoup plus petit qu'avec des cultures fraîches.

Des colonies fraîchement isolées, cultivées en même temps que *Chroococcum* dans le liquide nourricier à glucose et sans azote, croissent avec beaucoup de rapidité en assimilant l'azote libre et donnent naissance à un mélange d'alcool propylique et d'un peu d'alcool butylique, ainsi qu'à un arome spécifique particulièrement agréable. Il se forme en même temps de petites quantités d'hydrogène et d'anhydride carbonique. L'aspect microscopique de ces cultures est surprenant à cause de la riche croissance des deux espèces, mais, dans des conditions encore inconnues, le développement de *Chrooc ccum* s'arrête et cet organisme peut alors même être refoulé complètement par *Gr. sphaericum.* De pareilles cultures peuvent néanmoins fixer beaucoup d'azote, d'où l'on doit conclure que *Gr. sphaericum* doit de lui-même, sans *Chroococcum*, être en état de fixer l'azote libre et d'employer même pour sa croissance la combinaison azotée à laquelle il a lui-même donné naissance. Pourquoi la présence de *Chroococcum* est pourtant si avantageuse, voilà ce qui est encore incomplètement expliqué. Il est certain que cette influence ne consiste pas seulement en un enlèvement d'oxygène, car, si telle était la seule cause, bien d'autres bactéries devraient être en état de remplir le même rôle que *Chroococcum,* ce qui n'est pas du tout le cas. C'est ainsi que nous avons essayé les cultures

combinées suivantes, aussi bien dans des solutions de mannite que dans des solutions de glucose, et toutes avec un résultat négatif: *Sphaericum* + *Mesent. vulgatus*, *Sphaericum* + *Subtilis*, *Sphaericum* + *Aërogenes* 1, *Sphaericum* + *Fluorescens non liquefaciens*, *Sphaericum* + *Aërogenes* 2, *Sphaericum* + *Radicicola* (de trèfle blanc), *Sphaericum* + *Radiobacter*. En aucun cas nous n'avons observé une croissance quelque peu importante, bien que nous eussions conduit les cultures pendant des mois. Nous avons souvent essayé aussi d'activer la croissance de pareilles cultures combinées, ou même de cultures pures de *Sphaericum*, en limitant l'accès de l'air, le tout en vain. Seule l'addition de *Chroococcum* était capable de produire une croissance et une fixation d'azote, surtout avec *Gr. sphaericum*.

Sphaericum est une bactérie très répandue que l'on trouve aussi dans l'eau de la distribution, au point que, quand nos solutions ordinaires de mannite ou de glucose étaient simplement portées à l'ébullition sans être stérilisées, des semences de *Chroococcum* s'y développaient parfois fortement; mais on constatait alors toujours une infection avec l'une ou l'autre espèce de *Granulobacter*.

Granulobacter reptans. C'est une forme intermédiaire entre l'espèce précédente et *Gr. polymyxa*; on l'obtient en culture pure de la même façon que *Gr. sphaericum*, notamment dans notre solution nutritive ordinaire, pauvre en azote, par infection avec du terreau pasteurisé + *Chroococcum*. Dès que la forte croissance a commencé, on s'en sert pour tracer des traits inoculatoires sur de l'agar au glucose; il se forme alors, comme dans le cas précédent, des colonies fortement ramifiées, en couche mince et s'étendant bien loin. On peut toutefois obtenir aussi les colonies caractéristiques de *Reptans* en transportant les cultures, obtenues par infection au moyen de terre pasteurisée + *Chroococcum*, sur des plaques de gélatine au malt, où *Sphaericum* ne se développe pas et où les colonies de *Reptans* sont très faciles à reconnaître. Elles y forment notamment de masses en plaques minces, étendues, assez consistantes, constituées par des bâtonnets et des clostridies allongées et sporifères. Par l'iode elles se colorent en bleu intense ou violet foncé. Dans une solution de malt *Reptans* produit une forte fermentation, tout comme *Polymyxa*. Les bâtonnets qui se forment pendant cette fermentation se groupent sous le couvre-objet dans des figures de respiration comme des spirilles, toutefois à une distance beaucoup plus grande du ménisque, ce qui prouve leur forte microaérophilie. Des

cultures longtemps poursuivies dans du malt liquide liquéfient énergiquement la gélatine au malt où on les transporte, tandis que des colonies fraîchement isolées y croissent pendant des semaines sans provoquer de liquéfaction.

Bien qu'il soit certain qu'il se fixe beaucoup d'azote dans les accumulations bien aérées, par symbiose de *Chroococcum* avec les espèces aérobies de *Granulobacter*, nous sommes néanmoins convaincus que ces espèces sont d'autant plus actives que leur microaérophilie est plus prononcée, ce que l'on peut reconnaître à l'éloignement de leur „ligne de respiration" du ménisque dans les préparations microscopiques. Nous avons reconnu dans tous les cas que des colonies fraîchement isolées, fort microaérophiles, de *Sphaericum* et de *Reptans* fixent, dans un temps déterminé, plus d'azote que les mêmes colonies devenues plus aérophiles par une longue culture à l'air libre. Leur activité spécifique ne se perd toutefois pas complètement, même après une culture aérobie de deux années.

c) *Les ferments anaérobies butyriques et butyliques des cultures accumulatrices.*

Bien que le but principal de ce travail soit de prouver la fixation d'azote dans les cultures aérobies, la clarté exige que nous communiquions quelques résultats obtenus avec les espèces vraiment anaérobies de *Granulobacter*, c. à d. avec les formes de ce genre ne croissant pas à l'air libre, mais cependant microaérophiles, comme les précédentes. Les espèces dont il s'agit ici ont été décrites antérieurement comme *Gr. butylicum* et *Gr. saccharobutyricum* [1]). Les cultures qui ont servi à ces descriptions étaient obtenues dans des expériences à l'aide de malt de farine, et ne sont pas, à la vérité, complètement identiques avec les ferments butyriques et butyliques trouvés dans nos accumulations actuelles. C'est ainsi qu'un malt de farine n'entre pas immédiatement en fermentation butylique, sous l'influence d'une culture de *Chroococcum* + ferment butyrique dans notre liquide nourricier au glucose; il faut pour cela une certaine accommodation [2]), et il en est de même

[1]) Fermentation et ferments butyliques (ces *Archives*, (1), 29, 7, 1896).

[2]) Un examen de la question difficile et très importante de l'accomodation chez les bactéries ne serait pas à sa place ici. Je m'en occuperai à une autre occasion.

du ferment butylique. Au reste, les formes que l'on obtient dans ces conditions de culture si différentes sont tellement identiques qu'on ne doit pas songer à baser sur la différence d'accomodation la détermination de nouvelles espèces ou même de variétés. Aussi sommes-nous pleinement convaincus que ce sont les mêmes spores qui, dans l'infection au moyen de terreau de moût de farine ou de notre liquide au glucose pour accumulation d'azote, produisent la fermentation butyrique ou bien, quand elles appartiennent à *Gr. butylicum*, la fermentation propylbutylique, et que ce n'est que dans ces conditions nutritives spécifiques que prend naissance l'accommodation dont nous venons de parler et qui fait donc encore défaut chez les spores présentes dans le terreau.

Au sujet de la fixation de l'azote libre par le ferment butyrique, nous sommes arrivés en principe au même résultat que M. WINOGRADSKY [1]), qui a donné à l'agent de cette fermentation le nom de *Clostridium Pasteurianum*; il existe cependant une différence entre son expérience et la nôtre au sujet des bactéries concomitantes, qui rendent possible la fixation d'azote dans les fermentations butyriques. D'après lui il s'agirait uniquement d'un enlèvement d'oxygène, qui pourrait fort bien se produire par les espèces aérobies sporulentes, lesquelles restent vivantes, comme le ferment butyrique lui même, dans la terre pasteurisée. Quant à nous, nous n'avons jamais obtenu de culture satisfaisante aussi longtemps que nous suivions le précepte de M. WINOGRADSKY, de pasteuriser la terre servant à l'infection. Il est vrai que bien souvent il se produisait ainsi dans nos liquides nourriciers une vraie fermentation butyrique, mais cette fermentation s'arrêtait toujours bientôt, comme toute croissance d'ailleurs.

Il ne se changeait rien à ce résultat quand nous nous servions pour les transports de liquides contenant, au lieu de glucose, du saccharose ou de la mannite, avec ou sans craie; pas davantage en ajoutant pendant l'infection telle ou telle autre bactérie ordinaire, non sporulente, comme les *Aérobacter, Radicicola, Fluorescens liquefaciens* ou *Fluorescens non liquefaciens*. Ce n'est que par la présence de *Chroococcum* que les circonstances étaient complètement modifiées: la fermentation butyrique s'accomplissait alors régulièrement jusqu'à ce que tout le sucre avait disparu et l'on obtenait un rendement d'azote semblable à celui que M. WINOGRADSKY avait atteint, c. à d. 3 mgr. d'azote fixé par gr. de

[1]) Assimilation de l'azote libre, *loc. cit.*

sucre ou même plus. Dans beaucoup de ces cas l'examen par culture le plus minutieux ne permettait plus de découvrir, après quelques transports, aucune autre bactérie aérobie que *Chroococcum* et aucune autre anaérobie que le ferment butyrique.

De pareilles cultures, productives au point de vue de la formation d'acide butyrique et de fixation d'azote, se caractérisaient toujours par le fait, que la pellicule superficielle de *Chroococcum* finissait par se colorer en brun foncé passant au noir, en même temps que l'acide butyrique et le butyrate de calcium qui se formait au commencement disparaissaient complètement avec formation de carbonate de calcium, oxydation produite par *Chroococcum*. Ce processus d'oxydation, pour lequel *Chroococcum* est la seule bactérie appropriée que nous ayons trouvée, et l'absorption d'oxygène, nécessaire à l'anaérobiose du ferment butyrique, sont à notre point de vue les principales circonstances, mais non les seules, qui rendent la première bactérie si utile pour la fixation d'azote par le ferment butyrique.

Dans nos expériences d'infection au moyen de terreau pasteurisé, il est souvent arrivé qu'il ne se produisait pas de fermentation butyrique, mais une fermentation propyl-butylique [1]), aussi bien dans une solution de glucose que dans une solution de mannite. Dans de pareils cas les bactéries concomitantes aérobies et sporulentes pouvaient donner un gain d'azote, même en l'absence de *Chroococcum*, tout comme s'il se formait de l'acide butyrique. Mais, même dans ces circonstances, la présence de *Chroococcum* était si décidément avantageuse que ce n'était pas la peine d'étudier plus loin les phénomènes qui se produisaient quand le *Chroococcum* faisait défaut. Enfin, plusieurs infections au moyen de terreau, qui n'était même pas pasteurisé, ont fourni des cultures où manquaient il est vrai les caractères extérieurs de la fermentation butyrique et propyl-butylique, mais où nous trouvions au microscope un petit nombre de bacilles et de clostridies que nous devions considérer comme agents de cette fermentation, et précisément dans ces expériences où nous observions en même temps une croissance particulièrement vive de *Chroococcum* et *Radiobacter* nous obtenions un rendement d'azote très élevé (Epr. 15 et 17).

[1]) Autrefois nous étions d'opinion que cette fermentation produisait essentiellement de l'alcool butylique, et voilà pourquoi cet agent avait (*loc. cit.*) reçu le nom de *Gr. butylicum*. Plus tard nous avons reconnu que la masse contenait surtout de l'alcool propylique.

S'il s'est produit une forte fermentation butyrique dans ce genre d'expériences, une gouttelette de la culture, introduite dans la chambre de verre [1]) pour l'observation de la ligne de respiration, donne un résultat très convaincant, d'une part par la formation d'une ligne d'accumulation, particulièrement nette, des bâtonnets microaérophiles très mobiles, à une distance considérable du ménisque, d'autre part par la croissance très forte de *Chroococcum* dans le ménisque même, aux dépens de la combinaison d'azote formée par le ferment butyrique. Quand on a affaire à une culture du ferment butylique anaérobie, l'expérience ne réussit pas du tout avec la même élégance.

Comme les ferments butyriques et butyliques observés dans nos expériences présentaient des différences considérables, il n'est pas impossible que les variétés rencontrées ici se comportent autrement que celles rencontrées ailleurs.

Avant de terminer ces considérations, nous désirons encore faire remarquer que, dans les accumulations où du terreau frais avait servi à l'infection, de sorte que toutes les bactéries capables de se développer avaient pu se multiplier dans nos liquides nourriciers, nous avons observé le phénomène suivant. Dans la culture aérobie il arrive souvent que toute la masse, abandonnée à elle-même sans être remuée et maintenue au-dessous de 28° C., finit par se „gélatiniser" com-

---

[1]) Notre chambre de verre se distingue de celle décrite précédemment en ce que la préparation est appliquée contre la face inférieure du porte-objet, qui doit donc être aussi mince que le couvre objet lui-même; le couvre-objet ne tombe pas en vertu de la capillarité. L'installation est la suivante: une petite cuvette rectangulaire, de 6 cm. sur 4, et de 1 cm. de profondeur, peut être complètement fermée au moyen d'une plaque de verre de l'épaisseur d'un couvre-objet. La gouttelette destinée à la culture ou à l'observation microscopique adhère à la face inférieure de cette plaque et est recouverte par un grand couvre-objet ordinaire, de telle manière toutefois qu'il reste, par l'intermédiaire d'un fil de platine, un espace en forme de coin entre le mince porte-objet et le couvre-objet qui y adhère (ainsi que je l'ai représenté dans *Centralbl. f. Bakt.* Bd. IV, 1893, p. 827). Dans cet espace les microbes s'accumulent, soit par déplacement, soit par multiplication, à l'endroit où la tension de l'oxygène est la plus convenable pour l'espèce considérée. La cuvette contient un peu d'eau afin d'éviter l'évaporation de la gouttelette d'épreuve, et la chambre toute entière est à son tour placée dans une autre cuvette, contenant également de l'eau. Une pareille culture peut, sans se dessécher, être observée durant des semaines et des mois. On peut se procurer l'appareil complet chez M. J. W. Giltay, fabricant d'instruments scientifiques à Delft.

plètement par suite d'une formation abondante de mucus sous l'influence de *Chroococcum* [1]). Ce mucus a deux propriétés remarquables. Mélangé avec le réactif de NESSLER, il commence par le jaunir; ensuite la coloration change en noir par la séparation de mercure métallique, ce qui prouve une action réductrice. En second lieu il est capable d'entrer en fermentation butyrique et alors la masse gélatinisée se liquéfie complètement avec formation de gaz. Comme la cellulose ne subit pas la fermentation butyrique, mais bien la pectine de la membrane cellulaire, nous sommes tentés de conclure que le mucus de *Chroococcum* est formé par cette dernière substance. Il est aisé de démontrer que dans la liquéfaction, sous l'action du ferment butyrique, de la couche de pectine de la paroi cellulaire ordinaire chez les plantes supérieures agit un enzyme spécifique, secrété par ce ferment, la pectinase. Il n'est pas impossible que ce soit le même enzyme qui agisse dans notre cas sur le mucus de *Chroococcum* et en provoque la liquéfaction.

2. GAIN D'AZOTE DANS LES ACCUMULATIONS GROSSIÈRES DE CHROOCOCCUM.

Pour le dosage de l'azote nous nous sommes servis de la méthode de KJELDAHL, avec la modification qu'y a apportée M. JODLBAUER [2]), en vue des traces de nitrates introduites dans mainte expérience par l'infection au moyen de terreau.

---

[1]) Ce mucus se compose (ainsi que je l'ai fait voir dans ces *Archives*, (2), 7, 209, 1902) des membranes cellulaires, fortement épaissies, de cette espèce. Un mucus, en apparence tout à fait semblable, peut être formé dans nos solutions nutritives par *B. radicicola* et *Radiobacter*, mais les propriétés chimiques en sont autres.

[2]) *Nederlandsche Staatscourant*, 1899, n°. 277. On brûle le filtre sec avec 15 cm³. d'acide phénolsulfurique (100 p. de phénol + 900 SO^4H^2 de 1,8). Au bout de quelque temps on ajoute encore 2 gr. de poussière de zinc, 2 cm³. d'acide sulfurique concentré et une goutte de Hg d'environ 1 gr. On abandonne pendant quelque temps avant de passer à la combustion, afin d'éviter une formation de mousse. La combustion au bain de sable dure de 4 à 5 heures. — On lave la masse dans un ballon d'un litre de capacité, on y ajoute 125 p. de soude caustique (500 gr. $NaHO$ + 10 gr. Na^2S par litre) et en outre 25 cm³. de Na^2S (250 gr. de Na^2S par litre); on distille enfin avec 2 morceaux de zinc et on récolte le destillat dans $\frac{N}{10} SO^4H^2$.

Afin d'obtenir une masse bien appropriée à la combustion dans l'acide sulfurique, nous avons précipité la culture de bactéries à l'aide de quelques gouttes d'acétate basique de plomb et nous avons filtré; nous avons ensuite sêché et brûlé le précipité avec le filtre et nous avons jeté le filtrat.

Nous avons cependant reconnu que nous perdions de cette façon une petite quantité de l'azote fixé, de sorte que nos résultats sont tous un peu plus faibles que les gains réels; la différence est toutefois peu considérable, et nous gagnions beaucoup de temps en évitant l'évaporation dans le vide.

La donnée indiquée par „Blanco" dans le tableau suivant indique la correction qu'il fallait apporter par suite de la teneur en azote des réactifs employés dans l'analyse: de l'acide phénolsulfurique, de la poussière de zinc, du mercure, de la soude caustique et de l'acide sulfurique. Il y avait aussi une correction due à la teneur en azote des filtres, de la terre et de l'eau, éléments qui tous ont été analysés plus d'une fois. En multipliant par 1,4 les dixièmes de centimètres cubes d'acide sulfurique normal, on trouve le poids correspondant d'azote en milligrammes. Dans la terre dont nous nous sommes servis, stérilisée et privée d'air, il y avait ainsi $4 \times 1,4 = 5,6$ mgr. N par gramme, notre eau de conduite contenait 0,42 mgr. N par litre, notre mannite 2,8 mgr. par gramme, tandis que notre saccharose et notre glucose étaient exempts d'azote.

	cm³. $\frac{N}{10} SO^4 H^2$		Différence.	Différence diminuée de Blanco.
	Avant la distillation.	Après la distillation.		
Blanco.	20,6	19,9	0,7	0,0
Terreau, 1 gr.	20,6	15,9	4,7	4,0
Terreau, 1 gr.	20,6	15,9	4,7	4,0
2 Filtres, 3 gr.	20,6	19,2	1,4	0,7
Eau de conduite, 1 l.	20,6	19,6	1,0	0,3
Mannite, 2 gr.	20,6	19,7	0,9	0,2
Saccharose, 2 gr.	20,6	19,9	0,7	0,0
Glucose, 2 gr.	20,6	19,9	0,7	0,0

Nous allons maintenant donner d'abord, sous forme de tableau, un aperçu des rendements d'azote fournis par les accumulations grossières, cultivées au moins pendant 24 heures à 28° C. et puis à 23—25° C.

Afin d'examiner si, à la fin de l'expérience, il restait encore du glucose ou de la mannite, nous avons opéré comme suit:

Glucose. Dans un mince tube à réaction on verse un peu de bleu de méthylène et de potasse caustique et on fait bouillir, puis on introduit au fond du liquide bouillant, au moyen d'un tube de verre, quelques gouttes de la solution à examiner; s'il reste encore du glucose, le bleu de méthylène se décolore immédiatement par réduction.

Mannite. On laisse s'évaporer sur un porte-objet une goutte du liquide à examiner. S'il contient encore de la mannite, on voit se former au bord de la goutte un anneau blanc caractéristique d'aiguilles cristallines.

La présence *d'acide lactique* était décelée par la belle réaction au moyen d'yttrium de M. le Prof. H. Behrens. A cet effet on extrait l'acide en secouant le liquide en présence d'éther, puis on évapore l'éther dans un verre de montre, on neutralise à l'ammoniaque et on ajoute une petite quantité d'un sel d'yttrium; l'acide lactique se précipite alors sous forme de microsphérites de lactate d'yttrium, fortement biréfringents et très caractéristiques.

Dans ces expériences la fermentation butyrique était presque ou tout à fait impossible, mais il se pourrait qu'il eût existé des organismes anaérobies, à l'état de germes isolés, dans toutes les expériences avec les accumulations grossières; dans quelques-unes d'entr'elles même en grandes quantités. Il est toutefois bien difficile de les distinguer, au microscope ou par culture, de *Polymyxa*, *Reptans* et *Sphaericum*, car il faut pour cela que les anaérobies soient excessivement nombreux. Dans toutes ces expériences l'azote était surtout fixé sous forme d'albumine bactérienne dans les cellules de *Chroococcum*, car, bien que les cellules de *Granulobacter* et *Radiobacter* soient relativement beaucoup plus riches en albumine que celles de *Chroococcum*, leur nombre est cependant beaucoup trop restreint, pour l'emporter dans l'ensemble.

(Voir le tableau aux pages suivantes).

GAIN D'AZOTE DANS LES ACCUMULATIONS GROSSIÈRES.

Liquide de culture n°. 1: Eau de conduite 100; K^2HPO^4 0,05; Mannite 2

Liquide de culture n°. 2: Eau de conduite 100; K^2HPO^4 0,05; Glucose 2

N°. de l'expérience et durée de la culture.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	cm³. $\frac{N}{10} SO^4H^2$ Avant la distillation.	cm³. $\frac{N}{10} SO^4H^2$ Après la distillation.	Différence et correction.		Différence corrigée.	Rendement d'azote en mgr. trouvé	Rendement d'azote en mgr. par litre	Rendement d'azote en mgr. par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
1. 1 à 9 mai.	8	N°. 1, 300 cm³. 1 gr. de terre sèche.	Du terreau frais produisant Chroococcum impur.	20,6	3,7	16,9		11,15	15,61	51,98	2,60	Formation d'alcool propylique.
						Blanco	0,7					
						Eau	0,1					
						Mannite	0,6					
						Terre	4					
						Filtre	0,35					
							5,75					
2. 20 sept. à 1 nov.	41	N°. 1, 300 cm³.	Chroococcum impur, transporté deux fois.	22,7	14,5	8,2		6,45	9,03	30,07	1,55	
						Blanco	0,7					
						Eau	0,1					
						Mannite	0,6					
						Filtre	0,35					
							1,75					

N°. de l'expérience et durée de la culture.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	cm³. $\frac{N}{10}$ SO^4H^2 Avant la distillation.	cm³. $\frac{N}{10}$ SO^4H^2 Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Rendement d'azote en mgr. trouvé	Rendement d'azote en mgr. par litre	Rendement d'azote en mgr. par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
3. 30 sept. à 1 nov.	41	N°. 1, 300 cm³. Craie 6 gr. (sans azote).	Chroococcum impur, transporté trois fois.	22,7	16,0	6,7 Corr. comme au n°. 2 1,75	4,95	6,93	23,08	1,15	
4. 9 au 14 nov.	5	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté six fois.	20,6	11,7	8,9 Blanco 0,7 Eau 0,1 Mannite 0,6 Terre 2,— Filtre 0,35 3,75	5,15	7,21	24,01	1,21	Pas de dégagement de gaz.
5. 9 au 14 nov.	5	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté six fois.	20,6	13,2	7,4 Corr. comme au n°. 4 3,75	3,65	5,11	17,01	0,85	Peu de gaz.
6. 9 au 16 nov.	7	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 6 fois.	20,6	11,3	9,3 Corr. comme au n°. 4 3,75	5,55	7,77	25,87	1,29	Beaucoup de gaz.
7. 23 nov. au 1er déc.	8	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 17 fois.	30,9	11,4	19,5 Corr. comme au n°. 4 3,75	15,75	22,05	73,42	3,67	Beaucoup de gaz, pas d'alcocl butylique.
8. 23 nov. au 1er déc.	8	N°. 2, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 17 fois.	30,9	9,8	21,1 Blanco 0,7 Eau 0,1 Glucose 0,3 Terre 2	17,65	24,71	82,28	4,12	Beaucoup de gaz, pas d'alcool butylique.

au 5 déc.		stérilisé 0,5 gr.				n°. 4 3,75					tylique.
10. 28 nov. au 4 déc.	6	N°. 2, 150 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 20 fois.	30,9	12,8	18,1 Blanco 0,7 Eau 0,04 Glucose 0,15 Terre 2 Filtre 0,35 3,24	14,86	20,80	138,52	6,93	Beaucoup de gaz, pas d'alcool butylique, glucose a disparu.
11. 28 nov. au 4 déc.	6	N°. 2, 150 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 20 fois.	30,9	13,1	17,8 Corr. comme au n°. 10 3,24	14,56	20,38	135,73	6,79	Beaucoup de gaz, pas trace d'alcool butylique, glucose encore présent.
12. 28 nov. au 10 déc.	12	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 21 fois.	30,9	17,2	13,7 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,4 Terre 2 Filtre 0,35 3,51	10,19	14,26	71,30	3,56	Beaucoup de gaz, pas d'alcool butylique.
13. 30 nov. au 6 déc.	6	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur.	30,9	16,0	14,9 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Terre 2 Filtre 0,35 3,31	11,59	16,22	81,10	4,05	Peu de gaz, pas d'alcool butylique.
14. 8 au 30 déc.	12	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum impur, transporté d'une culture au glucose.	20,6	17,2	3,4 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 1,31	2,09	2,92	14,60	0,73	Formation d'acide lactique par *Aërogenes*.
15. 7 au 16 janv.	9	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 1 fois.	30,8	11,4	19,4 Corr. comme au n°. 12 3,51	15,89	22,24	111,20	5,56	Glucose a disparu.

GAIN D'AZOTE DANS LES ACCUMULATIONS GROSSIÈRES.

N°. de l'expérience et durée de la culture.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	$cm^3 . \frac{N}{10} SO^4H^2$ Avant la distillation.	$cm^3 . \frac{N}{10} SO^4H^2$ Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Rendement d'azote en mgr. trouvé	Rendement d'azote en mgr. par litre	Rendement d'azote en mgr. par gramme de glucose ou de mannite	Remarques.
16. 7 au 30 janv.	21	N°. 1, 200 cm^3. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Terreau frais.	20,8	14,1	6,7 Corr. comme au n°. 12 3,51	3,19	4,46	22,30	1,12	Mannite pas totalement transformée.
17. 16 au 30 janv.	14	N°. 1, 200 cm^3. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum impur, transporté 2 fois.	20,8	7,8	13,0 Corr. comme au n°. 12 3,51	9,49	13,28	66,43	3,57	Mannite a disparu.
18. 6 févr. au 14 mars.	36	N°. 2, 200 cm^3.	Chroococcum impur, transporté 34 fois dans n°. 1.	20,8	8,6	12,2 Blanco 0,7 Eau 0,6 Glucose 0,2 Filtre 0,35 1,31	10,89	15,24	76,20	3,81	Glucose a disparu.
19. 10 au 20 mai.	10	Eau 300 Saccharose 6 K^2HPO^4 0,15	Chroococcum + terreau pasteurisé + Radicicola (trèfle rouge).	30,9	26,4	4,5 Blanco 0,7 Eau 1 Saccharose 0 Filtre 0,15 1,15	3,35	4,69	15,61	0,78	Formation d'alcool propylique.

Au sujet de la façon dont les expériences ont été faites nous ferons encore les remarques suivantes:

Pour l'expérience initiale nous avons pris comme matière d'infection du terreau frais. Les cultures grossières ainsi obtenues contenaient le *Chroococcum* en abondance et servaient pour les inoculations. En répétant les transports nous obtenions toute une série de cultures, dont chacune pouvait servir comme point de départ à plusieurs séries parallèles. La petite quantité de terreau desséché, qui fut remplacé plus tard par du terreau stérilisé, servait partout de nourriture azotée, ce qui accélérait le développement des cultures. Nous introduisions ainsi, comme on voit, d'ordinaire environ 3 mgr. N dans 200 à 300 cm^3. de liquide nourricier.

Voici maintenant le résumé des résultats obtenus par les déterminations d'azote dans les cultures grossières:

En employant du terreau comme matière d'infection, nous n'avons jamais obtenu des cultures grossières, assimilant l'azote, où le *Chroococcum* n'a pas pu être reconnu. Il est vrai que le temps au bout duquel le développement de cette bactérie était reconnaissable était très variable, mais nous avons toujours observé que, aussi longtemps que ce développement n'avait pas encore commencé, il n'était question ni d'une forte croissance des bactéries concomitantes, ni d'assimilation d'azote.

Quand cette espèce avait fait par hasard défaut dans la matière d'infection, nous n'observions pas de croissance notable dans la solution nourricière à mannite, que nous employions de préférence; l'addition d'une culture pure suffisait alors pour mettre en train la croissance des autres bactéries et l'absorption d'azote.

Les plus hauts rendements d'azote que nous ayons pu atteindre ont été obtenus dans de pareilles cultures grossières, p. ex. dans les épreuves 8, 10 et 11 faites en novembre et décembre 1901. Comme matière d'infection avaient servi le 17e et le 20e transport de notre série principale dans une solution à mannite. Le liquide nourricier ne contenait toutefois pas de la mannite mais du glucose. Déjà au bout de 6 jours le sucre avait disparu et la quantité d'azote, fixée dans les expériences, était de 6,93 à 6,79 mgr. par gr. de sucre ou 138,6 à 135,8 mgr. par litre de liquide de culture. Ces quantités sont plus que le double des plus grands nombres trouvés par M. Winogradsky dans ses fermentations butyriques, qui ne dépassaient pas 3 mgr. d'azote par gramme

de sucre. En outre nos cultures ont une durée beaucoup plus courte. Dans ces expériences il n'y avait pas plus de fermentation butyrique que de fermentation propyl-butylique. Il est néanmoins probable qu'il existait dans les cultures beaucoup de bacilles de ces fermentations et que ces organismes prenaient une part active à la fixation d'azote. Leur présence n'était toutefois pas indispensable, puisque la combinaison *Radiobacter* + *Chroococcum* est suffisante pour la fixation d'azote et que dans beaucoup d'épreuves cette combinaison existait certainement seule. Dans ces cultures, comme dans les cultures très productives en azote en général (mais pas sans exception), il se produit un assez fort dégagement de gaz, occasionné par diverses formes d'*Aërobacter*, dont trois ont été découvertes dans les cas considérés. Ainsi qu'il a été dit au § 1, deux d'entr'elles produisaient un acide, la troisième un alcali. Par l'analyse microscopique nous avons reconnu que la masse principale des bactéries était constituée en majeure partie par *Chroococcum*, en second lieu par *Radiobacter* et en troisième lieu par ces formes d'*Aërobacter*.

Quoiqu'il mérite mention que surtout les bâtonnets et les clostridies des ferments butyriques et butyliques contiennent beaucoup d'albumine et possèdent une membrane de mucus beaucoup plus mince que les cellules de *Chroococcum* et de *Radiobacter*, c'est à peine si dans l'analyse les espèces de *Granulobacter* viennent en considération. Nous ne voulons pas prétendre par là que ces organismes soient sans importance pour la fixation d'azote dans les cultures grossières. Tout au contraire, il est certain que même un nombre restreint d'individus de *Granulobacter* est très actif à ce point de vue, notamment par formation d'une combinaison azotée au moyen d'azote libre, combinaison que le *Chroococcum* transforme encore dans la suite. Mais c'est là une toute autre question que celle de savoir d'où provient en définitive l'albumine bactérienne trouvée par l'analyse. D'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, le *Granulobacter* peut faire complètement défaut dans ces cultures.

Le tableau fait voir que malgré l'emploi d'une matière infectante apparemment semblable, et dans des conditions nutritives certainement identiques, le résultat des épreuves est néanmoins très variable; c'est ce que l'on remarque surtout quand on compare entr'elles les cultures 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 17 et 18, toutes prises à notre série principale et transportées de la façon décrite. Cela doit évidemment être attribué à des circonstances dont il est bien difficile de se rendre maître dans les expériences, et

qui proviennent d'une part du nombre relatif de germes, semés par hasard, et des diverses espèces existant dans les cultures, d'autre part de l'état particulier d'accomodation de ces espèces. L'expérience 14 prouve que, dès que *Aërogenes* se multiplie notablement, la formation d'acide lactique entraîne une forte diminution de l'assimilation d'azote.

On voit dans l'épreuve 19 que l'addition de *Radicicola* du trèfle rouge ne suffisait pas à elle seule pour garantir un résultat favorable.

Nous croyons du reste que la description des expériences dans le tableau est suffisamment claire et que des considérations générales plus étendues sont inutiles.

3. Gain d'azote dans les cultures „partiellement grossières".

Nous désirons nous occuper maintenant des rendements d'azote obtenus dans les cultures que nous avons qualifiées de „partiellement grossières".

Ce sont des cultures où nous n'avons pas semé le mélange complet de bactéries existant dans la terre fraîche, mais seulement les formes sporogènes, restant vivantes après un chauffage de 5 minutes à 85° C., auxquelles on peut d'ailleurs ajouter encore quelques formes déterminées non sporogènes.

(Voir le tableau aux pages suivantes).

On voit d'après ce tableau que, conformément aux données de M. Winogradsky, nos cultures ont prouvé à l'évidence que la présence d'espèces non sporogènes n'est pas absolument nécessaire pour la fixation d'azote (Epr. 20, 22, 23). Toutefois, quand nous ajoutions *Radiobacter* au terreau pasteurisé, le résultat s'améliorait quantitativement dans certains cas (Epr. 28), et restait défavorable dans d'autres (Epr. 29). Mais quand nous semions le *Chroococcum* en même temps que du terreau pasteurisé, les résultats devenaient décidément plus favorables (Epr. 21, 25, 26, 30) et comparables à ceux des meilleures cultures grossières, bien que nous n'ayons jamais pu réaliser les plus hauts rendements obtenus avec ces dernières.

GAIN D'AZOTE DANS LES CULTURES „PARTIELLEMENT GROSSIÈRES".

Liquide de culture n°. 1:			Liquide de culture n°. 2:		
	Eau de conduite	100		Eau de conduite	100
	Mannite	2		Glucose	2
	K^2HPO^4	0,05		K^2HPO^4	0,05

N°. de l'expérience et durée de la culture.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	cm³. $\frac{N}{10}SO^4H^2$ Avant la distillation.	Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Rendement d'azote en mgr. trouvé	par litre	par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
20. 7 déc. au 16 janv.	20	N°. 1, 200 cm³. Craie 4 gr.	Terreau pasteurisé.	20,8	18,4	2,4 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 Craie θ 1,31	2,09	1,24	6,20	0,31	Formation d'acide butyrique. Reste de mannite.
21. 8 au 22 avril.	14	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr. Craie 2 gr.	Chroococ. + terreau pasteurisé d'une pelouse.	20,6	3,2	17,4 Blanco 0,9 Glucose 0,2 Eau 0,06 Terreau 2 Filtre 0,35 3,31	14,09	19,72	98,60	4,93	Glucose a disparu. Ni acide butyrique ni alcool propylique ou butylique.
22. 8 au 23 avril.	15	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr. Craie 2 gr.	Terreau pasteurisé d'une pelouse.	20,6	15,8	3,8 Corr. comme au n°. 21 3,31	0,49	0,68	3,40	0,17	Glucose a disparu. Acide butyrique.
23.	9	N°. 9, 200 cm³.	Matière du n°. 21	20,6	12,7	7,9	4,59	6,42	32,10	1,60	Glucose a disparu.

24. 20 sept. au 1er nov.	41	N°. 1, 300 cm³.	Chroococ. + ferment butyrique de 20.	22,7	16,2	6,5 Blanco 0,7 Eau 0,1 Mannite 0,6 Filtre 0,35 1,75	4,75	6,65	22,14	1,11	
25. 20sept.au 1er nov.	41	N°. 1, 300 cm³. Craie 6 gr.	Chroococ. + ferment butyrique de 22.	22,7	16,1	6,6 Corr. comme au n°. 2 1,75	4,85	6,79	22,61	1,13	Mannite n'a pas complètement disparu.
26. 20 déc. au 10 janv.	21	N°. 2, 200 cm³.	Chroococ. + infection spontanée du liquide bouilli.	20,8	9,5	11,3 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 1,31	9,99	13,98	69,90	3,49	Mannite a disparu; pas d'acide butyrique.
27. 27 déc. au 16 janv.	20	N°. 1, 200 cm³.	Chroococ. + ferment butyrique de 25.	20,8	17,9	2,9 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,4 Filtre 0,35 1,51	1,39	1,94	9,70	0,48	Mannite n'a pas complètement disparu, traces d'acide butyrique.
28. 17 janv. au 7 févr.	21	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr. Craie 0,5 gr.	Radiobacter + terreau pasteurisé.	20,8	12,2	8,6 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Terreau 2 Filtre 0,35 3,31	5,29	7,40	37,03	1,85	Glucose a disparu.
29. 17 janv. au 7 févr.	21	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Radiobacter + terreau pasteurisé.	20,8	15,8	5,0 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,4 Terreau 2 Filtre 0,35 3,51	1,49	2,08	10,40	0,52	Mannite incomplètement transformée.
30. 27 janv. au 14 mars.	46	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococc. + Radiobacter + terreau pasteurisé.	20,8	6,9	13,9 Corr. comme au n°. 29 3,51	10,39	14,54	72,70	3,63	Mann. incomplètement transformée. Formation d'acide butyrique.

En présence de craie et par infection avec de la terre pasteurisée le glucose entre très facilement en fermentation butyrique; dans notre solution nourricière n°. 2 cette fermentation est accompagnée d'une fixation d'azote. On ne comprend pas très bien pourquoi les nombres obtenus dans ces expériences (Epr. 20, 22 et 23) sont si faibles. Ni une modification dans l'aération ni l'emploi de saccharose, de lévulose ou de mannite n'améliorèrent ces résultats. Le rendement d'azote s'élevait il est vrai quand la fermentation butyrique avait commencé, en présence de *Radiobacter*, mais elle n'a jamais atteint le maximum que nous nous attendions à observer.

La grande importance de *Chroococcum* pour cette série aussi se reconnaît p. ex. quand on compare entr'elles les expériences 21 et 22, dont la première, dans laquelle cette espèce était introduite en même temps que du terreau pasteurisé, donna 4,93 mgr. d'azote fixé par gramme de sucre, tandis que les spores obtenues par la pasteurisation du terreau, où le *Chroococcum* faisait donc défaut, ne produisaient que 1,6 mgr. L'expérience 22 prouve en outre qu'il ne s'agit pas ici d'une diminution de l'accommodation des ferments, puisque le terreau pasteurisé, employé tout seul, donc sans symbiose avec *Chroococcum*, ne produisait que 0,17 mgr. pendant le même nombre de jours de culture que dans l'expérience 21. Les résultats avantageux que l'on peut obtenir par ces cultures partiellement grossières dans le glucose, contrairement aux cultures complètement grossières de la série précédente, doivent être expliqués par cette circonstance que beaucoup de bactéries contenues dans le terreau non pasteurisé transforment le glucose en acide; tel est notamment le cas pour toutes les *Fluorescentes*, aussi bien celles qui liquéfient que celles qui ne liquéfient pas la gélatine, tandis que dans les cultures partiellement grossières cette formation d'acide, si pernicieuse pour la fixation d'azote, n'est à redouter principalement que de la part du ferment butyrique; toutes les autres espèces sporogènes ne sont que faiblement productrices d'acide. On sait que de la craie, même très finement divisée, ne neutralise qu'assez difficilement les acides dans les solutions nourricières, et l'influence favorable de *Chroococcum* réside sans aucun doute en partie dans sa forte action oxydante sur les acides organiques, et d'autre part dans son pouvoir de former en toutes circonstances un alcali.

Dans de nombreuses expériences avec plusieurs espèces d'autres bactéries, nous ne sommes pas parvenus à remplacer cette influence favorable de

Chroococcum (et *Radiobacter*), pas plus dans les solutions à mannite que dans celles à glucose. Nous avons essayé *Aërogenes*, *Coli*, les *Fluorescentes*, *Prodigiosus* et *Radicicola*, soit séparément, soit combinées entr'elles de diverses façons ou avec du terreau pasteurisé, le tout en vain. Nous basant sur la relation de parenté entre *Radiobacter* et *Radicicola*, nous croyons cependant que surtout cette dernière espèce devrait être en état de remplir le même rôle, si la culture en laboratoire ne la mettait pas dans des circonstances anormales.

Aux expériences remarquables de cette série appartient 26, où les seules bactéries qui accompagnaient *Chroococcum* étaient des espèces qui restent vivantes dans l'eau de conduite soumise à l'ébullition. Nous avons obtenu plus d'une fois de pareilles cultures. Au microscope on n'y reconnaît, à côté de beaucoup de *Chroococcum*, que des bâtonnets qui permettent aisément une culture aérobie sur des plaques d'agar au glucose à 28° C. Les colonies que l'on obtient ainsi appartiennent pour la plupart à *Granulobacter polymyxa*, et parmi elles on remarque la bactérie ordinaire de la pomme de terre, *Bacillus mesentericus vulgatus*, ainsi que des états intermédiaires entre cette espèce et le *Gr. polymyxa*. En un seul cas nous avons pu y reconnaître une colonie de *Sphaericum*. Le rendement d'azote obtenu dans cette expérience, 3,49 mgr., peut être considéré comme bon. Déjà après le premier transport de pareilles cultures grossières dans la même solution nourricière, le rendement d'azote s'abaissait et devenait, par transports répétés, égal à celui que l'on obtient par des cultures combinées de *Chroococcum* + *Polymyxa* ou *Chr.* + *Sphaericum* (Epr. 51 et 52). Cette perte graduelle du pouvoir d'assimiler l'azote libre va, ici comme toujours, de pair avec la diminution de la microaérophilie chez ces espèces, propriété avec laquelle cette fonction varie pour ainsi dire proportionnellement.

Pour de plus amples détails nous renvoyons encore une fois à la description des expériences dans le tableau.

---

4. Gain d'azote dans les cultures dites „alternantes".

Nous donnons le nom de „cultures alternantes" à un genre spécial de nos cultures partiellement grossières. Ce sont des cultures obtenues par transport dans des solutions nourricières où une nourriture différente

fait se développer une autre combinaison microbienne que celle qui avait été introduite. Après un nombre de transports suffisants dans les nouvelles conditions, la combinaison est transplantée une dernière fois dans la solution primitive. Dans le cas spécial où nous avons appliqué cette méthode, nous avions en vue d'éloigner les organismes anaérobies peut-être encore inconnus. Il est vrai que nous avions déjà tâché d'atteindre ce résultat en traçant, au moyen des cultures grossières, des traits inoculatoires sur des plaques d'agar au glucose, et en découpant de ces plaques des mélanges de colonies qui paraissaient convenir pour le but proposé, mais nous n'étions pas arrivés de cette manière à un résultat absolument convaincant. Nous avions notamment constaté que le transport direct d'une culture grossière donnait toujours un résultat beaucoup plus satisfaisant que l'infection du liquide nourricier au moyen de fragments de la plaque d'agar, même quand nous employions à cet effet le trait tout entier, c. à d. non seulement les colonies mais aussi les espaces intermédiaires. Nous croyions d'abord devoir admettre que nous avions tué par la culture, au contact de l'air libre, une bactérie anaérobie indispensable pour la fixation intensive d'azote. Mais plus tard nous avons compris qu'il ne s'agissait pas ici d'une élimination d'organismes anaérobies, mais d'une diminution de la microaérophilie de toutes les formes fixant l'azote. Par l'étude de *Gr. sphaericum* aussi bien que de *Gr. reptans* il était en effet établi, comme nous l'avons déjà fait observer, que du moins chez ces espèces-là la propriété de fixer l'azote libre diminue par une culture aérobie; nous étions donc en droit d'attendre la même chose des symbiontes non sporogènes, spécialement de *Radiobacter*.

C'est pourquoi nous avons essayé d'atteindre cette élimination de toutes les formes de *Granulobacter*, aussi bien anaérobies qu'aérobies, sans faire usage d'un terrain nourricier solide, notamment par transport d'une culture grossière avec mannite dans une solution où puisse se produire, il est vrai, une vigoureuse croissance de *Chroococcum*, de sorte que l'oxygène disparaîtrait pour la plus grande partie, mais qui ne contienne pas de sucre, afin d'exclure le développement de *Granulobacter*. Pour atteindre ce but, des sels d'acides organiques ont été reconnus la source de carbone la plus appropriée. Il est vrai que dans les circonstances choisies il ne se fixe pas d'azote du tout, mais l'expérience a appris que cette fonction peut être temporairement suspendue sans pour cela disparaître pour toujours dans les inoculations ultérieures. Nous avons employé p. ex. la solution suivante:

Eau de conduite	100
Acétate de sodium	0,5
K^2HPO^4	0,05
Terreau frais	2

Le terreau sert de source d'azote, indispensable dans ces expériences parce que, comme nous l'avons dit, il n'y a pas d'assimilation d'azote libre dans une solution d'acétate de sodium. La culture a lieu à 25° et la pellicule bactérienne qui se forme, constituée principalement par du *Chroococcum*, est transportée dans une solution nutritive semblable, mais préalablement stérilisée. Ces inoculations sont répétées jusqu'à ce que l'on ait obtenu l'élimination des *Granulobacter*, qui ne sont pas capables de vivre ou de concourir dans la solution d'acétate; puis on transplante de nouveau dans la solution de sucre.

Voici un aperçu d'une pareille expérience:

Durée de la culture.	Liquide de culture.	cm³. $\frac{N}{10}SO^4H^2$		Différence et correction.	Différence corrigée.	Rendement d'azote en milligrammes.		
		Avant la distillat.	Après la distillat.			trouvé.	par litre.	par gramme de mannite.
11 févr. au 14 mars = 31 jours.	Eau 200 Mannite 4 K^2HPO^4 0,1 Terreau (stérile) 0,5	20,8	5,4	15,4 Blanco 0,7 Filtre 0,35 Mannite 0,4 Terreau 2 3,5	11,9	16,6	83,0	4,16

La mannite avait complètement disparu sans qu'on eût observé des phénomènes de fermentation, et dans l'examen microscopique aussi bien que bactériologique nous n'avons trouvé que des formes aspores, dont la plus petite partie était *Aërogenes*, le reste contenant, outre le *Chroococcum*, plusieurs variétés de *Radiobacter*; il n'y avait certainement pas de *Granulobacter*. La quantité d'azote fixée était néanmoins considérable Nous nous croyons donc en droit de conclure que ce procédé constitue un moyen, non seulement pour écarter certains groupes de bactéries avec des propriétés physiologiques déterminées, mais encore pour conserver tout à fait invariables, au moins à travers toute la série de transports nécessaires pour la purification, les espèces capables d'assimiler l'azote.

5. Gain d'azote dans les cultures pures et les cultures combinées d'espèces bien connues de bactéries aérobies.

Nous réunissons dans ce groupe toutes les expériences qui se rapportent à des espèces isolées et à des combinaisons d'espèces différentes en culture pure.

Nous avons établi tout d'abord qu'à lui seul *Chroococcum*, placé dans nos solutions nourricières, n'est pas capable de fixer l'azote libre (comme dans les exp. 31*a* et 31*b*), ou ne l'assimile (comme dans 31*c*) qu'en quantités tellement minimes qu'il n'est pas possible d'y attacher beaucoup d'importance. Quand nous avons reconnu plus tard que ces mêmes cultures, quand on y introduit des spores de *Granulobacter*, provenant soit de l'air soit du liquide de culture imparfaitement stérilisé, fixent l'azote en quantités considérables et que même un nombre relativement restreint de bâtonnets de *Granulobacter*, difficilement reconnaissables, est encore efficace, nous avons cru pendant longtemps devoir admettre que, dans toutes les cultures combinées de *Chroococcum* avec des espèces non sporogènes, qui se montraient accumulatrices d'azote, il devait être entré, sans qu'on s'en soit aperçu, des germes de *Granulobacter*.

Mais, par l'accroissement de nos connaissances sur ce sujet, nous avons reconnu que cette manière de voir était trop étroite et qu'il doit certainement exister des bactéries, aérobies et sans spores, complètement différentes de *Granulobacter*, capables de fixer l'azote libre en symbiose avec *Chroococcum*. Ces espèces, dont nous avons considéré *Radiobacter* et *Aërogenes* de plus près au § 1, et que nous avons citées en traitant des cultures alternantes, sont moins spécialisées que *Granulobacter* dans leurs conditions nutritives; contrairement à ce dernier genre, elles peuvent p. ex. se nourrir parfaitement de sels d'acides organiques, particulièrement de malates, citrates et succinates, mais avec ces espèces il ne se produit de fixation d'azote qu'en présence d'un sucre comme source de carbone [1]). Cette dernière circonstance doit probablement être attribuée à cette autre que chez ces espèces aussi la microaérophilie n'est

---

[1]) Dans les derniers temps nous avons reconnu que les lactates, les malates, l'amidon et la cellulose suffisent, dans ces conditions et en l'absence complète des *Granulobacter*, à la fixation de l'azote libre. Nous reviendrons plus tard sur ce fait important.

possible qu'en présence d'un sucre, et il semble que la microaérophilie soit toujours la condition indispensable pour l'assimilation de l'azote libre.

Des cultures pures à considérer en premier lieu, dont celles avec *Chroococcum* (31*a*, 31*b*, 31*c*) ont déjà été suffisamment discutées, quelques-unes seulement (Epr. 32 à 35) ont été notées dans le tableau, parce que des nombreuses expériences faites à ce sujet la plupart donnaient déjà au premier coup d'oeil la conviction qu'aucune fixation d'azote n'y pouvait avoir eu lieu, puisqu'il n'y avait pas eu de croissance; aussi ces cultures n'ont-elles pas été analysées. Il peut toutefois arriver aussi que, sans assimilation notable d'azote, il se forme une si grande quantité de mucus qu'on se trompe au sujet de l'intensité du premier phénomène et qu'une analyse semble nécessaire, et inversement une culture combinée avec une croissance faible en apparence peut cependant, dans certaines circonstances, donner lieu à une assimilation d'azote. Voilà comment nous avons été conduits à examiner aussi les cultures pures d'*Aërogenes*, *Coli*, *Radiobacter* et des granulobactéries *Mucosum*, *Reptans*, *Sphaericum* et *Tenax*, le tout avec un résultat négatif, il est vrai; aussi ces expériences n'ont-elles pas été reprises. Pour le *Granulobacter polymyxa* nous avons pu faire voir que cette espèce peut se développer toute seule, sans azote combiné, dans des conditions encore imparfaitement déterminées. L'expérience qui a fourni ce résultat a été faite au moyen d'une solution nourricière au glucose; mais nous avons perdu la culture et un nouvel essai est resté infructueux. Nous avons d'ailleurs assez de raisons pour admettre que nos autres granulobactéries *Reptans*, *Mucosum*, *Tenax* et *Sphaericum* sont également en état d'assimiler tout seuls, dans des conditions convenables, l'azote libre de l'air.

Gain d'azote dans les cultures pures et les cultures combinées d'espèces connues.

Liquide de culture n°. 1: Eau de conduite 100, K^2HPO^4 0,05, Mannite 2

Liquide de culture n°. 2: Eau de conduite 100, K^2HPO^4 0,05, Glucose 2

N°. de l'expérience et durée.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	$cm^3. \frac{N}{10} SO^4H^2$ Avant la distillation.	$cm^3. \frac{N}{10} SO^4H^2$ Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Gain d'azote en mgr. trouvé	Gain d'azote en mgr. par litre	Gain d'azote en mgr. par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
31*a*. 17 janv. au 7 févr.	21	N⁰. 1, 100 cm³.	Chroococcum.	20,8	19,2	1,6 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,4 Filtre 0,35 1,51	0,09	0	0	0	Encore beaucoup de mannite.
31*b*. 20 déc. au 14 mars.	84	N⁰. 1, 200 cm³.	Chroococcum.	20,8	19,4	1,4 Corr. comme au n⁰. 27 1,51	0	0	0	0	Encore beaucoup de mannite.
31*c*. 20 déc. au 16 janv.	27	N⁰. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum.	20,8	16,9	3,9 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,4 Terreau 2 Filtre 0,35	0,39	0,54	2,70	0,13	Mannite pas entièrement décomposée.

12 au 18 déc.						Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 1,31					coccum.
32. 26 déc. au 10 janv.	15	N°. 2, 200 cm³. mais 1% de glucose.	Mesentericus vulgatus.	20,8	19,5	1,3 Bianco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,1 Filtre 0,35 1,21	0,09	0	0	0	Glucose pas entièrement décomposé.
33. 26 déc. au 10 janv.	15	N°. 2, 200 cm².	Mesentericus vulgatus, isolé de pommes de terre vivantes.	20,8	17,6	3,2 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 1,31	1,89	2,64	13.20	0,66	Glucose pas entièrement décomposé.
34. 14 janv. au 5 févr.	22	N°. 2, 200 cm³.	Mesentericus vulgatus + Radiobacter.	20,8	19,5	1,3 Corr. comme au n°. 33 1,31	0	0	0	0	Encore beaucoup de glucose, très mucilagineux, faible formation d'acide.
35. 1 janv. au 11 févr.	42	N°. 2, 200 cm³.	Mesentericus vul gatus + Radiobacter.	20,8	19,5	1,3 Corr. comme au n°. 33 1,31	0,19	0,26	1,30	0,06	Encore beaucoup de glucose.
36. 17 déc. au 10 janv.	23	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes 1.	20,8	17,6	3,2 Corr. comme au n°. 27 1,51	1,69	2,36	11,83	0,59	Mannite pas encore complètement transformée.
37. 18 déc. au 10 janv.	22	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes 2.	20,8	17,2	3,6 Corr. comme au n°. 27 1,51	2,09	2,92	14,60	0,73	Mannite pas encore entièrement transformée.

GAIN D'AZOTE DANS LES CULTURES COMBINÉES D'ESPÈCES CONNUES.

N°. de l'expérience et durée.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	$cm^3 . \frac{N}{10} SO^4H^2$ Avant la distillation.	Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Gain d'azote en mgr. trouvé	par litre	par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
38. 18 déc. au 10 janv.	22	N°. 1, 200 cm³. mais 1 % de mannite.	Chroococcum + Aërogenes 2.	20,8	18,3	2,5 Blanco 0,7 Eau 0,06 Mannite 0,2 Filtre 0,35 1,31	1,19	1,66	8,30	0,83	Mannite pas encore entièrement transformée.
39. 27 mars. au 18 avril.	21	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Radiobacter.	20,6	12,1	3,5 Blanco 0,7 Mannite 0,4 Eau 0,06 Terreau 2 Filtre 0,35 3,51	4,99	6,98	34,90	1,74	Mannite pas complètement transformée.
40. 24 janv. au 6 févr.	12	Eau de conduite 200 K^2HPO^4 0,100 Saccharose 4	Chroococcum + Radiobacter.	20,8	19,6	1,2 Blanco 0,7 Eau 0,06 Saccharose 0,0 Filtre 0,35 1,11	0,09	0	0	0	Il reste encore beaucoup de saccharose.
41. 6 févr. au 14 mars	36	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Radiobacter.	20,8	18,3	2,5 Corr. comme au n°. 33 1,31	1,19	1,66	8,30	0,41	Glucose pas complètement décomposé. Beau-

6 févr. au 14 mars.		Terreau stérilisé 0,5 gr.	+ Radiobacter.	20,8	6,5	14,3 Blanco Eau Glucose Terreau Filtre	 0,7 0,06 0,2 2 0,35 3,31	10,99	15,38	76,90	3,84	Glucose pas totalement transformé. Pas de mucus.
43. 11 févr. au 14 mars.	31	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Radiobacter.	20,8	5,9	14,9 Corr. comme au n°. 29	 3,51	11,39	15,94	79,70	3,98	Mannite pas complètement décomposée.
44. 11 févr. au 14 mars.	31	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Radiobacter.	20,8	6,1	14,7 Corr. comme au n°. 42	 3,31	11,39	15,94	79,70	3,98	Glucose pas entièrement décomposé.
45. 17 déc. au 16 janv.	24	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Polymyxa.	20,8	18,7	2,1 Corr. comme au n°. 33	 1,31	0,79	1,10	5,50	0,27	Glucose pas entièrement décomposé.
46. 11 janv. au 14 mars.	62	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Mesentericus vulgatus.	20,8	18,5	2,3 Corr. comme au n°. 33	 1,31	0,99	1,38	6,90	0,34	Encore beaucoup de glucose, faible croissance.
47. 7 au 18 déc.	11	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Mucosum.	20,6	9,9	10,7 Blanco Eau Mannite Terreau Filtre	 0,7 0,1 0,6 2 0.35 3,75	6,95	9,73	32,41	1,62	Chroococcum et beaucoup de spores de Granulobacter.
48. 7 au 18 déc.	11	N°. 1, 300 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Tenax.	20,6	10,4	10.2 Corr. comme au n°. 47	 3,75	6,45	9,03	30,06	1,50	Chroococcum et beaucoup de spores de Granulobacter.

Gain d'azote dans les cultures combinées d'espèces connues.

N°. de l'expérience et durée.	Nombre de jours.	Liquide de culture.	Matière d'infection.	$cm^3 . \frac{N}{10} SO^4H^2$ Avant la distillation.	$cm^3 . \frac{N}{10} SO^4H^2$ Après la distillation.	Différence et correction.	Différence corrigée.	Gain d'azote en mgr. trouvé	Gain d'azote en mgr. par litre	Gain d'azote en mgr. par gramme de glucose ou de mannite.	Remarques.
49. 24 avril. au 6 mai.	12	N°. 2, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Reptans (fraîchement isolé).	20,6	2,4	18.2 Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Filtre 0,35 Terreau 2 3,31	14,89	20,84	104,2	5,91	Chroococcum et beaucoup de spores de Granulobacter.
50. 30 nov. au 21 déc.	21	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Sphaericum (fraîchement isolé). Craie 1 gr.	20,6	5,4	15,2 Corr. comme au n°. 29 3,51	11,69	16,36	81,80	4,09	Peu de Chroococcum et beaucoup de spores de Granulobacter; la mannite a disparu.
51. 18 déc. au 16 janv.	29	N°. 1, 200 cm³. mais 1 % de mannite.	Chroococcum + Sphaericum (isolé depuis longtemps).	20,8	18,5	5,1 Corr. comme au n°. 38 1,31	0,99	1,38	6,90	0,69	Mannite pas totalement décomposée.
52. 18 déc. au 10 janv.	23	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Sphaericum (isolé depuis) moins longtemps).	20,8	15,7	5,1 Corr. comme au n°. 27 1,51	3,59	5,02	25,10	1,25	Mannite pas totalement decomposée.
53. 29 déc.	12	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Reptans [illegible]	20,8	15,8	5,0 Corr. comme au n°. 33 1,31	3,69	5,16	25,80	1,29	Glucose incomplétement transformé.

2 au 10 janv.		Terreau stérilisé 1 gr.	+ Reptans + Radiobacter.	[illegible]	[illegible]	[illegible] Blanco 0,7 Eau 0,06 Glucose 0,2 Terreau 4 Filtre 0,35 — 5,31	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,85	Glucose incomplètement transformé.
55. 17 déc. au 16 janv.	30	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes 2 + Polymyxa.	20,8	19,0	1,8 Corr. comme au n°. 27 1,51	0,29	0,40	2,00	0,10	Mannite incomplètement décomposée.
56. 12 déc. au 5 févr.	54	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes + Sphaericum.	20,8	15,9	4,9 Corr. comme au n°. 33 1,31	3,59	5,02	25,10	1,25	Il reste encore beaucoup de glucose.
57. 18 déc au 10 janv.	22	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes 2 + Sphaericum.	20,8	17,5	3,3 Corr. comme au n°. 27 1,51	1,79	2,50	12,50	0,62	Mannite pas totalement transformée.
58. 18 déc. au 10 janv.	22	N°. 1, 200 cm³.	Chroococcum + Aërogenes 2 + Sphaericum.	20,8	17,2	3,6 Corr. comme au n°. 27 1,51	2,09	2,92	14,60	0,73	Mannite pas totalement transformée.
59. 14 janv. au 5 févr.	22	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Mesentericus vulgatus + Radiobacter.	20,8	18,6	2,2 Corr. comme au n°. 33 1,31	0,89	1,24	6,20	0,31	Glucose incomplètement transformé; beaucoup de mucus.
60. 17 janv. au 7 févr.	21	N°. 1, 200 cm³. Terreau stérilisé 0,5 gr.	Chroococcum + Aërogenes + Radiobacter.	20,8	16,1	4,7 Corr. comme au n°. 29 3,51	1,19	1,66	8,30	0,41	Encore beaucoup de mannite.
61. 6 févr. au 14 mars.	36	N°. 2, 200 cm³.	Chroococcum + Mesentericus vulgatus + Radiobacter.	20,8	17,6	3,2 Corr. comme au n°. 33 1,31	1,89	2,64	13,20	0,66	Glucose pas totalement décomposé; abondante formation de mucus.

Il est remarquable que dans un cas déterminé (Epr. 33), notamment avec le champignon de la pomme de terre (*B. mesentericus vulgatus*), nous ayons obtenu un résultat positif au moyen d'une culture pure, mais cette propriété spécifique avait déjà disparu après le premier transport et nous ne l'avons plus retrouvée dans d'autres isolations [1]). Il est néanmoins probable que cette espèce, par suite de son ubiquité générale, ait quelque importance au point de vue de l'accumulation d'azote dans la nature.

Si nous passons aux cultures combinées, nous devons faire remarquer en premier lieu qu'en l'absence de *Chroococcum* elles donnent un résultat douteux ou décidément négatif. Telles sont les expériences avec *Mesentericus vulgatus* + *Radiobacter* (Epr. 34), *Sphaericum* + *Radiobacter*, *Sphaericum* + *Radicicola*, *Reptans* + *Radiobacter*, *Reptans* + *Radicicola*, *Mesentericus* + *Radicicola*, *Mesentericus* + *Fluorescens* et *Subtilis* en diverses combinaisons.

Comme nous avons des motifs pour admettre que dans des conditions déterminées, même en culture pure, toutes les formes de *Granulobacter* peuvent assimiler l'azote libre, ces expériences avec résultat négatif ne peuvent pas encore être considérées comme convaincantes; nous concluons plutôt à un état insuffisant d'accomodation dans tous les cas où des *Granulobacter* faisaient partie des combinaisons.

Nous sommes arrivés maintenant à l'examen de celles des combinaisons dont *Chroococcum* fait partie et nous y observons souvent, comme avec les cultures grossières, une accumulation fort notable d'azote. Ce sont surtout les combinaisons avec *Reptans* et *Sphaericum* qui sont remarquables. Nous y avons observé notamment les faits suivants. Il se peut, et tel est le cas pour les cultures les plus productives, p. ex. pour les épreuves 49 et 50 que le *Chroococcum* ne remplisse dans la matière soumise à

---

[1]) La forme employée ici a été isolée du terreau de jardin par l'expérience suivante: quand on infecte au moyen de ce terreau des plaques de pommes de terre vivantes, à l'air libre et à une température inférieure à 25° C. on ne voit rien s'y développer. Mais à 37° C. il se développe sur le tissu vivant 3 espèces de bactéries, savoir: toujours *B. mesentericus* et *B. subtilis* et rarement *Granulobacter polymyxa*. Ces circonstances nous fournissent une bonne diagnose pour les formes de ce groupe. A l'abri de l'air et à des températures inférieures à 25° C. il peut se développer aussi, sur des pommes de terre vivantes, 2 formes anaérobies qui produisent ce qu'on appelle la „putréfaction humide", c. à d. la fermentation pectique.

l'analyse qu'un rôle tout à fait secondaire, et que cette matière soit constituée presque entièrement par des bâtonnets, clostridies et spores de *Sphaericum* ou *Reptans* même. Une pareille éventualité nous donne la conviction que, dans des conditions convenables, ces dernières bactéries doivent être en état de croître et de fixer l'azote à elles-seules, donc sans symbiose avec *Chroococcum*, un fait sur lequel nous avons déjà attiré l'attention en parlant des cultures pures.

Nous ne nous figurons pas encore clairement quelle circonstance spécifique cela exige. Pour la bonne réussite d'une pareille expérience, les espèces citées doivent certainement se trouver dans un état particulier d'accomodation, en rapport avec leur microaérophilie. Il est d'ailleurs remarquable que toutes les cultures combinées de *Chroococcum* avec des formes de *Granulobacter* ont donné lieu à une assimilation d'azote plus ou moins intense, indépendamment de la présence d'autres bactéries concomitantes, de sorte que la grande importance de ces combinaisons pour le phénomène en question est mise absolument hors de doute.

Nous avons en outre acquis la conviction que la combinaison *Chroococcum* + *Aërogenes* (Epr. 36 et 37) aussi peut donner lieu à une assimilation d'azote, faible il est vrai, mais incontestable.

Pour les résultats remarquables, quoique pas tout à fait compréhensibles, obtenus avec la combinaison *Chroococcum* + *Radiobacter*, nous recommandons d'examiner les expériences 39 à 44. L'examen complet de notre tableau fait voir d'ailleurs que le pouvoir d'assimilation présente, dans les cultures combinées, un caractère beaucoup plus variable encore que dans les cultures grossières, ce qui s'explique par le rapport qui existe entre cette fonction et la microaérophilie, avec laquelle elle augmente ou diminue, en ce sens que l'état „anaérobie" des bactéries concomitantes serait la condition pour obtenir le rendement d'azote le plus élevé. Nous avons notamment pu prouver, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer maintes fois, que dans les cultures aérobies sur plaques, surtout avec des espèces de *Granulobacter*, le besoin d'oxygène augmente, c. à d. que la microaérophilie diminue, et en même temps le pouvoir d'assimiler l'azote doit diminuer. La culture sur plaques, base de toutes ces expériences, est donc préjudiciable pour l'assimilation d'azote au point de vue quantitatif, ainsi qu'on le reconnaît le mieux en comparant l'expérience productive 50 avec l'expérience 51, très peu productive; on voit par là combien l'activité de *Sphaericum* est dimi-

nuée par culture à l'air libre. On constate quelque chose d'analogue avec *Replans*, d'après les expériences 53 et 54 d'une part et 49 d'autre part.

Nous avons enfin à parler de ces groupes de cultures combinées où nous avons employé, à côté de *Chroococcum*, deux autres espèces encore. En comparant les résultats de ces expériences (53 à 61), on voit immédiatement qu'elles n'ont rien appris de particulier. Nous sommes revenus néanmoins plus d'une fois à ce genre d'expériences, d'une part parce que nous espérions arriver ainsi à une combinaison par laquelle il serait possible de fixer tout autant d'azote que dans les cultures grossières, et d'autre part parce que ces cultures produisent une quantité de mucus si considérable, que nous croyions pouvoir nous attendre à un fort rendement d'albumine, jusqu'à ce que l'analyse nous apprit que nous nous étions trompés. Bien que dans plusieurs de ces expériences la durée de la culture ait été trop courte pour que nous eussions atteint le rendement maximum d'azote, il ne nous est pas possible de bien expliquer comment ce rendement est si faible; ici aussi nous songeons à une accomodation insuffisante des bactéries soumises à l'expérience aux conditions nutritives dans lesquelles elles ont été placées.

Pour le reste, dans ce cas aussi nous croyons que nous avons donné dans le tableau précédent assez de détails des expériences pour pouvoir nous abstenir de plus amples développements.

---

6. Expériences sur la nitrification de l'azote libre.

Une solution composée de 100 p. d'eau de la distribution, 1 de glucose et 0,05 de $K^2 HPO^4$ fut infectée le 23 déc. 1901 avec le 26[e] transport de notre culture grossière à mannite. Par comparaison avec des cultures parallèles nous avons constaté que le 23 janv. 1902 il y était déjà fixé 70 mgr. d'azote libre par litre, en même temps qu'il s'était formé une épais mucus de *Chroococcum*, à réaction très faiblement alcaline. L'azote devait avoir été fixé en majeure partie sous forme de protoplasme du *Chroococcum* lui-même. Le 23 janv. nous y avons introduit un peu de terreau frais, d'une part pour ajouter des bactéries capables de transformer l'albumine de *Chroococcum* en sel d'ammonium, et en second lieu pour introduire les ferments de la nitrification. Après

3 semaines nous avons distinctement pu constater la formation de nitrite et vers le milieu de mars 1902 nous n'y trouvions plus de nitrite, mais seulement du nitrate en grande quantité. Par voie colorimétrique, au moyen de la réaction de diphénylamine et acide sulfurique, nous avons trouvé que le filtrat du liquide contenait en tout environ 250 mgr. de nitrate par litre (calculé comme KNO^3). Comme les 70 mgr. d'azote correspondent à 500 mgr. de KNO^3, nous voyons qu'au bout de 7 semaines la moitié à peu près de l'azote libre assimilé était nitrifié. Et comme cet azote a dû être entièrement contenu dans l'albumine de la masse bactérienne nouvellement formée, surtout dans *Chroococcum*, nous avons ainsi une mesure approchée de la vitesse avec laquelle se nitrifie l'azote, présent dans le corps de *Chroococcum* à l'état d'albumine.

Nous avons repris ces expériences plus d'une fois et toujours avec le même résultat.

En les effectuant, il est recommandable de ne pas se fier exclusivement à la réaction qualitative au moyen de diphénylamine et d'acide sulfurique, mais d'opérer quantitativement comme nous l'avons décrit, et cela pour la raison suivante:

Quand on introduit du terreau frais, sans plus, dans l'eau de la distribution, la réaction par diphénylamine et acide sulfurique ne réussit pas au commencement, même quand on mélange 5 à 10 gr. de terreau avec 50 cm^3. d'eau. Et cependant ce terreau contient des substances capables d'être nitrifiées après dilution avec de l'eau et par aération, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des sels ou d'autres substances. Au bout de quelques jours la réaction à la diphénylamine + acide sulfurique est positive, indépendamment de l'azote atmosphérique fixé ou non fixé.

Mais nous avons trouvé que 0,5 gr. de terreau dans 50 cm^3. constituait la limite de sensibilité de la réaction, car en employant moins de terreau encore, il n'y avait plus moyen de découvrir du nitrate ou du nitrite. Si l'on a donc employé pour l'expérience en question plus de 50 cm^3. d'eau et moins de 0,5 gr. de terreau pour l'infection, un résultat positif de la réaction qualitative susdite prouve déjà, sans aucune détermination quantitative, que de l'azote atmosphérique a été nitrifié [1]).

---

[1]) *Notice historique.* Après la publication du travail sur l'oligonitrophilie (voir ces *Archives*, (2), 8, 190, 1903), dont la communication à l'Académie des Sciences d'Amsterdam date du 30 mars et du 25 mai 1901, M. le Dr. W.

7. Résumé et conclusion.

Il y a deux procédés importants pour obtenir des accumulations d'organismes oligonitrophiles, conduisant à des cultures de bactéries qui fixent énergiquement l'azote libre de l'atmosphère; d'abord, le procédé de culture complètement grossière, ensuite, le procédé de culture partiellement grossière.

Une *culture complètement grossière* s'effectue comme suit: On introduit 100 p. d'eau de conduite, contenant 2 p. de mannite et 0,05 de K^2HPO^4, en couche peu profonde dans un large flacon d'Erlenmeyer, on infecte au moyen de terreau frais et on cultive entre 23 et 28° C. Déjà au troisième jour commence une culture de bactéries où *Chroococcum* est prépondérant. Après quelques transports la plupart des impuretés ont disparu, mais il reste toujours quelques *Fluorescentes*, qui ne produisent pas d'acide dans la solution de mannite. Si l'on inocule cette culture dans 100 p. d'eau de conduite, 2 de glucose et 0,05 de K^2HPO^4, on obtient la combinaison *Chroococcum* + *Granulobacter* (sous diverses formes) + *Radiobacter*, qui donne lieu au rendement d'azote le plus

Krüger de Halle a. S., dans une lettre du 6 sept. 1901, a attiré notre attention sur le passage suivant d'un travail qu'il avait publié dans *Landwirschaftl. Jahrb.* 1900, p. 701: „Hier mag zunächst noch ein Versuch kundgegeben werden, der dafür Zeugnis ablegt, dass unter denselben Verhältnissen, unter welchen wir die Algen züchteten" (le travail de M. Krüger traite notamment la question de savoir si les algues à chlorophylle inférieures sont en état d'assimiler l'azote libre, dont la réponse est négative) „bei Organismen welchen das Vermögen eigen ist, sich des freien Stickstoffs der Luft als Stickstoffquelle zu bedienen, Stickstoffaufnahme aus der Atmosphäre stattfindet. Von mehreren Versuchen sei hier das Ergebnis eines derselben mit einem aus dem Boden gezüchteten Organismus angeführt. Dazu wurde wieder eine Nährlösung ohne Zusatz von Stickstoffverbindungen, die pro 100 ccm. nur 0,0003 g. Stickstoff enthielt, verwendet."…. Au bout de 62 jours il constate dans 100 cm³. une augmentation de 4,6 mgr., dans 200 cm³. 6,8 mgr. et dans 300 cm³. 8,5 mgr. d'azote fixé. M. Krüger continue en ces termes: „Es wurden also nicht unbeträchtliche Mengen von elementarem Stickstoff assimiliert und die Entwickelung der Kulturen machte keineswegs den Eindruck, dass dem Organismen irgend ein wichtiger Nährstoff nicht zu Gebote stand." L'organisme dont il est question ici était *Chroococcum*, ainsi que nous avons pu nous en assurer à l'aide d'un tube de culture que M. Krüger nous envoya en même temps que sa lettre; la culture n'était toutefois pas pure, mais un mélange complexe de microbes.

élevé que l'on ait atteint jusqu'ici, savoir 7 mgr. d'azote fixé par gr. de sucre assimilé. Il n'y a pas moyen de répéter les transports dans la même solution au glucose, par suite de la formation d'acide par les *Fluorescentes*, ce qui entrave la croissance.

Mais, si l'on transporte alors dans une solution à mannite, ou si l'on suit la méthode de culture „alternante", en employant passagèrement l'acétate de chaux comme source de carbone, — nourriture qui ne convient pas aux *Granulobacter*, — on arrive enfin, avec la mannite, à la combinaison des deux espèces non sporogènes *Chroococcum* + *Radiobacter*, par laquelle peuvent être fixés, dans la solution à mannite, environ 4 mgr. d'azote par gramme de mannite assimilé. Dans cette culture les *Granulobacter* font défaut, mais on y trouve encore des *Fluorescentes*, ainsi qu'un petite quantité d'*Aërogenes* et *Coli*.

Le procédé de *culture partiellement grossière* est le suivant: On prend une solution de 100 p. d'eau de conduite, 2 de mannite et 0,05 de K^2HPO^4, ou bien 100 d'eau, 2 de glucose, 2 de craie et 0,05 de K^2HPO^4; on infecte avec *Chroococcum* + terreau pasteurisé et on cultive de nouveau entre 23 et 28° C. Après des transports répétés on obtient une combinaison fixant de l'azote, formée de *Chroococcum* et de diverses espèces de *Granulobacter*, avec des impuretés constituées par quelques bactéries accessoires, sporogènes. Le plus haut rendement d'azote atteint dans ce genre d'expériences, savoir 5 mgr. d'azote fixé par gr. de sucre (Epr. 39), a été fourni par une combinaison de *Chroococcum* avec la bactérie aérobie, mais fortement microaérophile, *Granulobacter reptans*.

Tous les *Granulobacters* sont plus ou moins microaérophiles. On peut mesurer approximativement cette propriété en appliquant aux colonies sur agar au glucose la réaction à l'iode. On voit alors que les organismes les plus microaérophiles contiennent aussi le plus de granulose et se colorent donc en bleu intense, tandis que les individus les moins microaérophiles (donc les plus aérophiles) ne prennent qu'une teinte bleu clair [1]).

---

[1]) Par cette simple expérience on peut obtenir des „bactéries de l'alinite", capables d'assimiler l'azote libre, non seulement, comme l'„alinite" du commerce, dans l'imagination de l'observateur, mais en réalité. Qu'on se garde bien de confondre à ce propos la réaction bleu-violette sur la granulose des *Granulobacter* avec la réaction rouge violette sur le glycogène, si caractéristique pour le groupe *Megatherium*, non fixateur d'azote.

Il semble d'ailleurs que l'assimilation de l'azote libre aille de pair avec la microaérophilie chez toutes les espèces capables de remplir cette fonction. La propriété de la microaérophilie se manifeste par cette circonstance que, dans une goutte du liquide de culture, placée dans la chambre humide, il se forme, soit par croissance, soit par motilité, des accumulations non dans le ménisque même, mais à quelque distance vers l'intérieur, où l'air dissous doit avoir une tension plus faible. Cette préférance pour une basse pression de l'oxygène se perd toutefois par hérédité dans des cultures à l'air libre, du moins pour *Granulobacter*, et en même temps disparaît l'état d'accomodation nécessaire pour la fixation d'azote. Cette perte de l'état d'accomodation par culture aérobie permet d'expliquer pourquoi les combinaisons de cultures pures d'espèces connues ne peuvent donner lieu à une fixation d'azote, importante au point de vue quantitatif, que quand elles sont fraîchement isolées des cultures accumulatives grossières.

Nous sommes d'avis que le résultat principal de nos recherches est que nous avons prouvé, comme il a déjà été remarqué dans l'introduction, *que dans l'assimilation de l'azote libre par les bactéries il commence par se former une combinaison soluble, qui sort par diffusion des organismes actifs, se propage autour d'eux et est ainsi mise à la disposition d'autres microbes* [1]).

Pourquoi cette combinaison, dont la nature chimique est encore inconnue en ce moment, est si difficilement assimilable pour les bactéries qui la produisent, et si facilement au contraire pour *Chroococcum* qui s'en sert pour sa croissance, voilà un point qui n'est pas encore élucidé. Mais il faut remarquer que cette dernière espèce se conduit vis à vis des combinaisons azotées en général d'une manière exceptionnelle, non seulement au point de vue de l'avidité extraordinaire avec laquelle elle extrait de la solution même les moindres traces de ces substances, mais aussi au point de vue de l'action qualitative qu'elle montre à leur égard.

Nous avons notamment reconnu que *Chroococcum* est une des rares bactéries qui engendrent directement de l'ammoniaque [2]) aux dépens

---

[1]) Ou même de végétaux supérieurs, comme c'est le cas avec *Radicicola*.

[2]) Par contre, la formation d'ammoniaque aux dépens d'amides et d'albuminoïdes est une fonction très répandue parmi les bactéries, et bien connue par les cristaux de phosphate double d'ammonium et de magnésium qui se forment dans de vieilles cultures, de différentes espèces, sur agar ou sur gélatine.

de nitrates et de nitrites, et cette action de *Chroococcum* sur les nitrates peut devenir tellement intense que, dans des conditions de croissance avantageuses, il n'y a même pas moyen de prouver une formation intermédiaire de nitrite [1]). A notre connaissance, le *Chroococcum* est unique à ce point de vue.

Il est bien vrai qu'il y a encore d'autres bactéries qui forment NH^3 au moyen de nitrates et de nitrites, mais cela a lieu d'une autre manière, ainsi qu'on le reconnaît au tableau suivant, où nous avons établi un parallèle entre *Chroococcum* et les bactéries *B. subtilis* et *B. mesentericus*, isolées de pommes de terre vivantes. Nous nous sommes servis des liquides nourriciers suivant:

1. Eau de conduite 100
   Malate de calcium 2
   K^2HPO^4 0,05
   KNO^3 0,05
2. Le même que 1, avec KNO^2 au lieu de KNO^3.
3. Le même que 1, avec mannite au lieu de malate de calcium.
4. Le même que 3, avec KNO^2 au lieu de KNO^3.

	Liquide de culture			
	1 *Ca Mal* KNO^3	2 *Ca Mal* KNO^2	3 Mannite KNO^3	4 Mannite KNO^2
Chroococcum	NH^3 pas de KNO^2	NH^3	NH^3 pas de KNO^2	NH^3
Mesentericus vulgatus	NH^3 et KNO^2	pas de NH^3	NH^3 et KNO^2	NH^3
Subtilis	pas de NH^3 mais uniquement KNO^2	pas de NH^3	pas de NH^3 mais uniquement KNO^2	pas de NH^3

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, *Granulobacter polymyxa*, avec ses variétés *Tenax* et *Mucosum*, appartient comme *Mesentericus* aux bactéries qui forment de l'ammoniaque aux dépens de nitrates et de nitrites. Pour *Sphaericum* et *Reptans* il nous a été impossible d'en fournir la preuve, probablement à cause d'un défaut dans l'expérimentation.

[1]) Quand la croissance est ralentie et que les conditions vitales sont défavorables, nous avons pu constater la transformation de nitrate en nitrite même chez *Chroococcum*.

On voit d'après ce tableau que la formation d'ammoniaque aux dépens de KNO^2, en présence d'un malate comme source de carbone, n'a pu être démontrée que pour *Chroococcum*, mais pas chez les deux autres espèces, qui se distinguaient au contraire de *Chroococcum* par une formation abondante de nitrite.

Une dénitrification, c. à d. une séparation d'azote libre de nitrites, ne s'opère ni par *Chroococcum* ni par les deux autres espèces.

Nous avons donné ces développements sur la conduite de *Chroococcum* vis à vis des nitrates et des nitrites, parce que nous nous sommes plus d'une fois demandé si la combinaison azotée, mise en liberté par les bactéries qui fixent l'azote libre, ne serait pas un nitrite; mais nous n'avons jamais découvert de traces de nitrites dans les cultures pendant la fixation d'azote, pas plus que de l'ammoniaque en présence de *Chroococcum*. Et l'hypothèse que les nitrites se forment passagèrement, mais disparaissent immédiatement parce que *Chroococcum* les transforme en ammoniaque, et que l'ammoniaque elle-même est employée pour la croissance de l'une ou l'autre espèce de bactéries, ne satisfait pas théoriquement, parce que les *Granulobacter* qui fixent l'azote ne se nourrissent pas facilement avec leur propre produit d'assimilation, mais satisfont au contraire aisément leur besoin d'azote au moyen de nitrites.

Nous avons également considéré la possibilité de la formation d'un sel d'hydrazine ou d'hydroxylamine et nous avons essayé de les découvrir par des réactions basées sur les propriétés réductrices de ces substances, sans arriver toutefois à un résultat décisif.

Faisons encore remarquer enfin que *Chroococcum* forme de l'alcali en toutes circonstances, même en présence de glucose et d'autres espèces de sucre, ce qui est d'ailleurs aussi le cas pour *Radiobacter*.

Nos considérations, il faut l'avouer, n'expliquent rien des processus chimiques de la fixation d'azote, mais elles font connaître des faits qui peut-être faciliteront un jour une telle explication.

Nous croyons qu'il est prouvé que toutes les espèces de *Granulobacter*, tant aérobies qu'anaérobies, placées dans des circonstances avantageuses, sont capables d'employer pour leur croissance, quoique difficilement, la combinaison azotée qu'elles engendrent, et peuvent donc fixer l'azote en culture pure. M. Winogradsky l'avait déjà observé pour le ferment butyrique et nous avons pu nous convaincre de l'exactitude de son assertion, non seulement pour ce qui regarde cet organisme-là mais aussi pour le ferment butylique. Quant aux formes

aérobies de ce genre, nous avons pu prouver la même propriété pour une souche de *Granulobacter polymyxa*, mais d'autres isolations n'étaient plus en état de croître, sans intervention de *Chroococcum*, dans nos liquides de culture pauvres en azote. En un seul cas une culture pure de *Bacillus mesentericus vulgatus*, isolée du terreau au moyen de tranches de pommes de terre vivantes, assimilait l'azote libre sans l'intervention d'autres bactéries, mais elle avait déjà perdu ce pouvoir après un seul transport.

Toutes nos observations prouvent qu'il existe dans le sol même et particulièrement dans le terreau une combinaison azotée, formée par les bactéries assimilatrices d'azote, qui se propage dans toutes les directions et est mise à profit par d'autres organismes pour leur nutrition azotique. Surtout *Chroococcum* paraît remplir à ce point de vue un rôle important dans le sol, et nous avons fait voir que le protoplasme de cette bactérie se transforme aisément en ammoniaque et peut être nitrifié ensuite, ce qui fait qu'il est possible de transformer en peu de temps l'azote atmosphérique libre en nitrate.

Pour expliquer l'influence extraordinairement avantageuse que *Chroococcum* exerce sur la culture artificielle, spécialement des *Granulobacter*, nous devons encore rappeler que ces dernières bactéries produisent des acides qui entravent leur développement; or, ces acides sont en partie neutralisés, en partie oxydés par *Chroococcum*.

Pour ce qui regarde *Radiobacter*, cette espèce aussi doit transformer l'azote en une combinaison qu'elle cède à son entourage et qui peut servir d'aliment azoté du moins à *Chroococcum* et certainement aussi à *Radiobacter* même, quand *Chroococcum* est présent. Les rapports entre ces deux espèces de bactéries rappellent vivement ceux qui existent entre le *Radicicola*, apparenté de près à *Radiobacter*, et les Papilionacées.

L'observation, que certaines variétés de *Radiobacter* dénitrifient énergiquement, c. à d. éliminent l'azote des nitrates et nitrites dans des conditions nutritives convenables, nous a conduit à nous demander s'il n'y aurait pas d'autres bactéries dénitrifiantes capables de fixer l'azote libre en symbiose avec *Chroococcum*, mais toutes nos expériences dans cette direction ont donné un résultat négatif.

Delft, Laboratoire de Bactériologie de l'Ecole Polytechnique.

SUR QUELQUES PARTICULARITÉS ET CHANGEMENTS OBSERVÉS DANS LES RAIES DE FRAUNHOFER ET LEUR EXPLICATION PAR LA DISPERSION ANOMALE DE LA LUMIÈRE SOLAIRE DANS LA COURONNE

PAR

W. H. JULIUS.

C'est surtout par les recherches de M. JEWELL, sur la coïncidence des raies solaires et métalliques [1]), que l'attention a été attirée sur certaines particularités variables des raies de FRAUNHOFER. Nous n'avons pas en vue ici les irrégularités qui se présentent dans le spectre des taches et des facules, provenant de troubles dans des portions relativement petites du soleil, mais des anomalies présentées par la lumière solaire moyenne, anomalies que l'on observe aussi quand on éclaire la fente par une partie d'une image solaire imparfaitement nette. D'après le principe de DOPPLER, nous pouvons nous attendre à observer, dans ces circonstances, des déplacements des raies résultant de la rotation du soleil, de celle de la terre et d'une variation de la distance entre ces deux astres par suite de l'excentricité de l'orbite terrestre. Mais, même quand on tient compte de toutes ces influences, il reste encore certaines irrégularités.

M. JEWELL a notamment constaté que certaines raies de FRAUNHOFER coïncident exactement avec les raies d'émission dans le spectre des éléments obtenu au moyen de l'arc voltaïque, tandis que d'autres ne le font pas, et que les déplacements sont inégaux, tant pour les raies des

---

[1]) L. E. JEWELL. „The coincidence of solar and metallic lines. A study of the appearance of lines in the spectra of the electric arc and the Sun." *Astroph. Journ.*, III, pp. 89—113, 1896. Du même: „Spectroscopic notes. Absolute wavelengths, spectroscopic determinations of motions in the line of sight, and other related subjects." *Astroph. Journ.*, XI, pp. 234—240, 1900.

divers éléments que pour les diverses raies d'un seul et même élément. De plus, il a parfois trouvé que ces déplacements n'étaient pas les mêmes pour diverses séries de photographies, et pour quelques-unes des raies il semblait même que l'intensité fût variable.

Pour expliquer ces phénomènes, M. JEWELL a recours à certaines hypothèses sur la densité, la pression et la température des gaz absorbants et rayonnants, dans les diverses couches de l'atmosphère solaire, et admet en outre que les éléments y montent et descendent avec des vitesses différentes.

Le spectre solaire anormal de HALE.

Beaucoup plus grandes que les irrégularités dont il vient d'être question sont celles qui ont été observées dans le spectre solaire „anormal", récemment décrit par M. G. E. HALE [1]).

Ce spectre particulièrement remarquable a été photographié par hasard il y a assez longtemps déjà, en février 1894, dans une série d'épreuves faites dans le seul but d'examiner les particularités du réseau. Ce n'est que quelques mois plus tard que l'on découvrit qu'un phénomène très extraordinaire venait d'être photographié. M. HALE hésita longtemps avant de publier sa découverte accidentelle. Des reproductions de la plaque furent envoyées à divers spectroscopistes avec prière de les examiner et de chercher s'il n'y avait pas moyen de trouver pour le phénomène une cause en dehors du soleil même. Mais, comme aucune explication n'en a été fournie, on s'est contenté de mesurer et de décrire le spectre aussi exactement que possible.

Sur une seule et même plaque on a pris successivement douze épreuves, dans le spectre du 3e ordre d'un réseau plan. Une image solaire de 51 mm. de diamètre était projetée de telle manière que l'image d'une tache venait tomber exactement sur la fente. La longueur de cette dernière (6,5 mm.) correspondait à un huitième environ du diamètre solaire.

Les premières épreuves font voir le spectre normal sans modification considérable. Puis vient le trouble, qui atteint son maximum dans le 8me spectre pour décroître rapidement dans les quatre suivants.

---

[1]) GEORGE E. HALE. „Solar research at the Yerkes Observatory". *Astroph. Journ.*, XVI, pp. 211—233, 1902.

M. Hale a donné les reproductions de quatre spectres, dont chacun s'étend depuis $\lambda = 3812$ jusqu'à $\lambda = 4132$. Le n°. 1 a été obtenu avant le trouble; le n°. 2 est le spectre le plus anormal; le n°. 3 est ce que M. Hale appelle le „spectre intermédiaire" (intermediate spectrum) et a été obtenu quelques instants après le spectre anormal; le n°. 4 fait voir de nouveau le spectre solaire normal, photographié un autre jour sur une autre plaque. Les n°s. 1, 2 et 3 montrent une bande sombre à travers tout le spectre; c'est l'ombre de la tache projetée sur la fente.

Les caractères principaux du spectre anormal sont les suivants:

1°. La bande provenant de la tache solaire y est beaucoup moins sombre que dans les spectres photographiés avant et après le trouble.

2°. L'intensité et la largeur d'un grand nombre de raies de Fraunhofer ont *considérablement diminué*. C'est ce que l'on observe le mieux pour les bandes, larges et sombres, H et K du calcium et la raie $H\delta$ de l'hydrogène, presque complètement effacées dans le spectre anormal.

3°. D'autres raies, au contraire, sont *extraordinairement renforcées*.

4°. Plusieurs raies ont plus ou moins changé de place.

On observe les mêmes particularités, quoiqu'à un degré généralement plus faible, dans le spectre intermédiaire, qui forme ainsi la transition entre le spectre normal et le spectre anormal.

Cette remarquable complication n'existait pas seulement dans la lumière émise par une portion relativement petite du disque solaire, p. ex. dans le voisinage immédiat de la tache; au contraire, elle se constatait presque également bien sur toute la largeur du spectre et était donc à peu près la même pour toute la lumière émise par une très grande surface du soleil.

Les instants des 12 expositions et la date exacte n'ont pas été notés, mais il est certain que la durée totale du trouble a été très courte.

M. Hale considère le phénomène comme „une perturbation remarquable de la couche renversante" (a remarkable disturbance of the reversing layer). Mais n'est-il presque pas impossible de se figurer qu'une couche relativement peu épaisse de l'atmosphère solaire subisse soudainement, et simultanément en tous les points d'une grande étendue du soleil, une modification considérable, au point de rendre pour ainsi dire méconnaissables pour un moment ses pouvoirs émissif et absorbant en certaines régions du spectre?

Aussi me semble-t-il que l'origine du phénomène doit être cherchée quelque part sur le chemin de la lumière entre le soleil et la terre. Or, si un faisceau lumineux composé traverse des milieux produisant une dispersion anomale, la composition de ce faisceau doit être modifiée.

Ainsi que je l'ai fait voir antérieurement [1]), les propriétés de la lumière chromosphérique peuvent être déduites de l'hypothèse que cette lumière provient de la lumière photosphérique, par dispersion anomale. D'après cette hypothèse le spectre de la chromosphère nous apprend quelles sont les espèces de lumière qui peuvent suivre, dans l'atmosphère solaire, des trajectoires assez fortement courbées. L'idée était donc toute naturelle que ce seraient les mêmes ondes qui joueraient un rôle important dans le spectre anormal de HALE.

Afin d'examiner cette question sans préjugé, avant de consulter les tables de M. HALE ou un tableau des raies chromosphériques, j'ai indiqué sur les reproductions du spectre dans l'Astrophysical Journal un certain nombre de raies qui me paraissaient *affaiblies* dans le spectre anormal. Au moyen de l'atlas photographique du spectre solaire normal de M. GEORGE HIGGS, j'ai pu facilement déterminer les longueurs d'onde de ces raies; on les trouve dans la première colonne du tableau I.

La seconde, la troisième et la quatrième colonne font connaître les intensités de ces raies dans le spectre normal, intermédiaire et anormal, telles que M. HALE les a données (ces données sont empruntées aux tables de ROWLAND pour le spectre normal, et évaluées par M. ADAMS pour les deux autres spectres). M. HALE dit expressément que ces intensités ont été évaluées dans chaque spectre individuellement, c. à d. sans comparaison avec un autre [2]). La cinquième colonne fait connaître l'intensité que présentent les raies correspondantes du spectre de la chromosphère, obtenu par M. LOCKYER pendant l'éclipse de 1898, à Viziadrug [3]); la sixième colonne enfin donne les substances absorbantes.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901; (2), 7, 88 et 473, 1902.

[2]) En choisissant les raies qui paraissaient affaiblies dans le spectre anormal, j'ai évidemment dû comparer entr'eux les trois spectres. Voilà comment il se fait que mon tableau contient certaines raies dont les intensités, estimées par M. ADAMS, ne sont pas relativement faibles dans le spectre anormal.

[3]) LOCKYER, CHRISHOLM-BATTEN and PEDLER. „Total Eclipse of the Sun, January 22, 1898. — Observations at Viziadrug", *Phil. Trans.* A, vol. 197, p. 151—227, 1901.

Tableau I.

Raies dont l'intensité est moindre dans le spectre anormal que dans le spectre normal.

Longueur d'onde.	Intensité dans le spectre normal (Rowland).	intermédiaire (Hale).	anormal (Hale).	de la chromosphère (Lockyer).	Eléments.	Remarques.
3871,4				4	*C*	} [1])
3872,6				4	*Fe*	}
3874,09	4	9	—	2(?)	*Fe*	
3878,47	22	25	—	3,3	*Fe, Fe*	λ = 3878,15 et λ = 3878,72;
Hζ 3889,05	?	15	—	8	*H*	M. Hale mentionne *Fe*, *Mn*.
3895,80	7	12	—	3	*Fe*	
3899,30	5	4	—	2	*V?*	
3903,09	10	12	—	2—3	*Fe*	
3905,66	12	20	—	2	*Cr, Si*	
3906,70	14	—	4	2	*Fe*	
3913,63	9	7	—	6	*Ti*	
3914,49	7	8	5*		*Ti*	* Il est fort probable que
3916,54	3	—	4*	3	*V*	ces intensités aient été esti-
3920,41	10	10*	10*	3	*Fe*	mées trop grandes en compa-
3923,05	12	12*	12*	3	*Fe*	raison des nombres de la
K 3933,82				10	*Ca*	seconde colonne. Voir la
3944,16	15	15*	12*	5	*Al*	note 2 à la page précédente.
3948,91	13	15	—	3	*Fe*	
3950,10	5	—	2	3	*Fe*	
3953,02	17	15	—		*Fe* etc.	
3958,35	5	8	—	4	*Ti*	
3961,67	20	20	—	6	*Al*	
H 3968,63	(700)	7	7	10	*Ca*	
Hε 3970,18	7	8	—	10	*H*	[1]) Non mentionnées dans
3977,89	6	8	—	2	*Fe*	le tableau de M. Hale, mais
3986,90	6	8	—			distinctement affaiblies dans
3998,78	4	4	4*	4	*T*	la reproduction du spectre
4012,50	5	4	5*	5—6	*Ti*, etc.	anormal.
4033,22	7	12	3	3—4	*Mn, Fe*	
4034,64	6	10	—	3—4	*Mn, Fe*	
4045,98	30	30	5	7	*Fe*	
4063,76	20	20	—	6—7	*Fe*	
4071,91	15	15	15*	6	*Fe*	
4077,88	8	10	7*	10	*Sr*	
H 4102,00	40	7	—	10	*H*	

Le tableau II a été dressé de la même manière; il contient les raies qui, sur les reproductions, font nettement l'effet d'être *renforcées* dans le spectre anormal.

Tableau II.

Raies dont l'intensité est plus grande dans le spectre anormal que dans le spectre normal.

Longueur d'onde.	Intensité dans le spectre normal (Rowland).	intermédiaire (Hale).	anormal (Hale).	de la chromosphère (Lockyer).	Eléments.	Remarques.
3921,86	4	—	20		*Zr, Mn*	
3927,77	—	—	25		?	
3930,45	8	15	28	3—4	*Fe*	
3937,39	—	—	10		?	
3940,25	—	7	12		?	
3950,50	2	—	13		*Y*	
3962,29	3	—	11		*Fe?*	
3973,77	6	—	15	2 ?	*Ni, Zr, Fe, Ca*	
3981,92	4	13	30	6*	*Ti, Fe*	* Cette raie *n'est pas* mentionnée dans le tableau des raies chromosphériques de M. Humphreys (Eclipse de 1901).
3992,97	3	4	10		*V, Cr*	
3996,80	—	—	9		?	
4013,90	8	12	15		*Ti, Fe*	
4014,67	5	9	20		*Fe*	
4023,38	—	—	10		?	
4033,77	2	3	15		*Mn*	
4040,79	3	6	20	4	*Fe*	
4044,09	5	20	15		*Fe*	

Le résultat est très frappant: *Les raies affaiblies correspondent presque sans exception à des raies chromosphériques; quant aux raies renforcées, elles ne se rencontrent pas, pour la plupart, dans le spectre de la chromosphère.*

M. LOCKYER a donné l'intensité des raies chromosphériques suivant une échelle où 10 indique les raies les plus fortes et 1 les plus faibles. Si nous tenons compte de cette circonstance que dans sa liste le plus grand nombre des raies portent les nombres 1 et 2, notre tableau fait voir que, par la simple observation du spectre solaire anormal, nous avons pu mettre en évidence les *fortes* raies chromosphériques. Cela ne saurait être un effet du hasard. Il n'y a donc pas à en douter, les deux phénomènes — l'affaiblissement des raies de FRAUNHOFER dans le spectre anormal et l'origine du spectre de la chromosphère — doivent être attribués à des causes présentant une étroite relation.

Par contre, il ne paraît pas que le *renforcement* des raies du spectre anormal soit aussi intimement lié à la composition du spectre de la chromosphère.

Si notre manière de voir est exacte, et que réellement la lumière chromosphérique a été séparée par une forte incurvation de la lumière „blanche" émise par des couches plus profondes, ces rayons particuliers doivent présenter en général une intensité moindre dans le spectre du disque solaire [1]). Les raies de FRAUNHOFER qui correspondent à des raies chromosphériques doivent donc se détacher, dans le spectre solaire ordinaire, sur un fond plus ou moins obscurci. La mesure de cet obscurcissement, à des distances différentes du milieu d'une raie d'absorption, dépendra évidemment de la forme de la courbe de dispersion dans le voisinage de cette raie; l'obscurité moyenne de ce fond dépend d'ailleurs en premier lieu de la quantité de matière qui produit la dis-

---

[1]) On pourrait s'imaginer que les rayons constituant la lumière de la chromosphère ne doivent faire défaut que dans le spectre du bord, mais non dans celui des portions centrales du soleil. Il suffit toutefois d'un coup d'oeil jeté sur la fig. 4 d'un précédent article (ces *Archives*, (2), 4, 161, 1901) pour se convaincre que la lumière chromosphérique visible peut fort bien provenir, pour une partie, de points situés du côté opposé à la terre. La lumière chromosphérique qui arrive à la terre peut venir de n'importe quel point de la „sphère critique" de SCHMIDT. Pour la plus grande partie elle nous est envoyée par la face postérieure du soleil; mais alors la moitié à laquelle nous faisons face fournit la lumière chromosphérique dirigée vers d'autres régions de l'univers, et cette lumière doit donc être absente dans le spectre du disque. (Il y a lieu de supposer qu'en moyenne il y a plus de lumière chromosphérique emise dans des directions faisant un angle assez grand avec l'équateur solaire que vers les régions équatoriales, y compris l'orbite terrestre.

persion anomale et en second lieu de la direction et de l'intensité de la variation de densité des gaz que traverse la lumière, c. à d. de „l'activité" du soleil [1]).

Nous attribuons donc une double origine aux raies sombres dans le spectre solaire: une *absorption* réelle des ondes dont la période coïncide exactement avec la durée de vibration de la matière, et une *dispersion* de la lumière avoisinante, fortement déviée [2]).

Cette dispersion sera surtout considérable là où existent dans le milieu des différences de densité particulièrement grandes; l'élargissement de la plupart des raies de FRAUNHOFER dans le spectre des taches peut être expliqué de cette façon.

Cette lumière dispersée n'a évidemment pas disparu; l'absence de certaines raies dans le spectre d'une tache est contrebalancée par une augmentation d'intensité des mêmes rayons dans la lumière venant des facules voisines. La distribution de la densité des gaz solaires peut donc être telle à un endroit, qu'une portion limitée du disque semble émettre un nombre relativement grand de rayons à indice de réfraction particulièrement élevé ou bas. Dans le spectre de ces parties du disque (qui sont les facules) les raies de FRAUNHOFER nous apparaîtront non seulement plus étroites et plus faibles que d'ordinaire, mais nous pourrons aussi y trouver des raies contrastant avec le fond par un *plus grand éclat.* Ces raies plus lumineuses ne coïncident pas avec les raies d'absorption correspondantes; leur longueur d'onde moyenne sera généralement plus grande ou plus petite que celle de la lumière absorbée, car, selon la distribution accidentelle de la densité, le faisceau contiendra une plus grande proportion de rayons à indice de réfraction tantôt élevé, tantôt bas.

Les considérations précédentes nous suggèrent une explication du spectre anormal de HALE.

Les raies particulièrement faibles dans ce spectre sont en effet exactement celles qui produisent une forte dispersion anomale, ainsi que l'apprend la composition du spectre de la chromosphère. Pour H, K

---

[1]) L'influence possible de la courbure générale ou régulière des rayons (d'après le principe de M. SCHMIDT) sur l'apparence des raies spectrales n'a pas été considérée dans cet article Si nous étions capables d'observer ou de calculer les rayons des „sphères critiques" pour des ondes subissant la réfraction anomale, il nous serait possible d'évaluer cette influence, mais jusqu'à présent nous ne possédons pas encore les données nécessaires pour ce calcul.

[2]) Voir ces *Archives*, (2), 4, 161, 1901.

et $H\delta$, ainsi que pour certaines raies du fer, on constate nettement que la clarté anormale affecte particulièrement les larges ombres des raies, c. à. d. les portions dont nous attribuons l'origine, dans le spectre normal, non à une absorption, mais à une dispersion. De plus, la bande obscure provenant de la tache a disparu. Cela veut dire que les ondes qui, dans des circonstances ordinaires, font défaut dans le spectre de la tache à cause de leur forte dispersion, sont de nouveau présentes, au moment de la perturbation, dans le faisceau reçu par l'instrument.

La raison de tout cela deviendra évidente quand il nous sera possible de trouver une cause plausible, *réunissant de nouveau les rayons fortement dispersés*, dans un angle assez grand pour embrasser une portion considérable du disque solaire.

A cet effet il n'est pas nécessaire d'introduire une nouvelle hypothèse. La même idée relative à la constitution du soleil [1]), qui nous a permis d'expliquer les propriétés de la chromosphère et des protubérances, nous fournit ici encore une fois les données nécessaires.

En effet, si nous admettons (d'après la théorie de SCHMIDT) que le soleil est une masse gazeuse illimitée, il doit s'y former des surfaces de discontinuité semblables à celles dont la forme générale a été déterminée par M. EMDEN [2]) pour un soleil nettement limité, rayonnant et tournant. Ces surfaces doivent s'étendre jusqu'aux portions extrêmes de la masse gazeuse — une conclusion qui s'accorde parfaitement avec la structure visible de la couronne. Le long de ces surfaces de discontinuité il se forme notamment des vagues et des tourbillons; les axes de ces tourbillons coïncident à peu près avec les génératrices de ces surfaces de révolution et sur ces axes la densité est un minimum. Cela permet de rendre compte de la stratification que l'on observe plus ou moins distinctement dans toutes les bonnes photographies ou dessins de la couronne.

Cette apparence particulière pourrait avoir du reste une autre cause, que cela serait indifférent pour les considérations suivantes. Tout ce que nous devons admettre, c'est que la densité de la matière coronale varie d'une manière qui correspond à la structure striée que l'on reconnaît pendant une éclipse totale de soleil.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 473, 1902.

[2]) R. EMDEN, Beiträge zur Sonnentheorie, *Ann. d. Phys.*, (4), 7, pp. 176—197.

Une proéminence coronale qui, à un moment donné, se dirige exactement vers la terre peut être comparée assez grossièrement à un faisceau de tubes de verre à travers lesquels on regarde dans le sens de la longueur. Une pareille structure doit réunir et conduire les rayons qui y pénètrent en diverses directions. Et il doit en être de même quand les portions à grande densité optique alternent avec celles à faible densité, non d'une manière tranchée, comme dans le cas de l'air et du verre, mais d'une façon graduelle.

Dans la fig. 1 la densité optique de la matière est représentée par le degré de rapprochement des stries verticales. Un rayon pour lequel la constante de réfraction du milieu a une grande valeur positive suivrait par exemple le chemin AA', serpentant autour des parties les plus denses de la structure; un rayon BB' dont la constante serait fortement négative suivrait de même les régions raréfiées. Par contre un rayon CC' pour lequel la constante serait exactement égale à zéro ne serait pas influencé par les variations de densité; et une certaine lumière pour laquelle la constante de réfraction serait à peu près égale à zéro devrait suivre un long chemin sensiblement parallèle à la structure, avant de présenter une déviation notable.

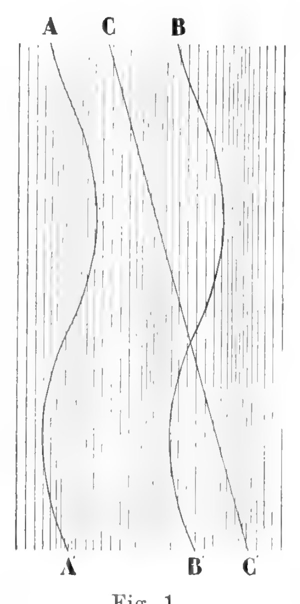


Fig. 1.

Or, la couronne présente quelquefois des proéminences pointues excessivement longues. Nous n'avons qu'à supposer que, *au moment où le spectre anormal a été photographié, la terre était exactement placée dans la direction d'une pareille proéminence coronale*, pour expliquer toutes les irrégularités observées dans le spectre. La lumière qui manque d'ordinaire dans le spectre solaire, par suite de la forte dispersion, a été rassemblée par la saillie coronale, de là l'affaiblissement des raies de Fraunhofer, spécialement dans le spectre de la tache. Comme les anomalies étaient produites par une distribution particulière de la matière dans la grande étendue de la couronne, comprise entre la source lumineuse et la terre (et non par des troubles dans une „couche renversante" relativement mince), elles

ont pu apparaître à la fois sur une grande étendue du disque solaire. La *rareté* du phénomène est une conséquence de la faible probabilité qu'il y a de faire une photographie au moment exact où une proéminence coronale extraordinairement longue s'interpose exactement entre la terre et l'endroit du disque solaire qui illumine la fente; sa *courte durée* enfin est une conséquence de la différence de vitesse angulaire entre la couronne et la terre dans son orbite.

Ainsi que je l'ai déjà dit, il n'y a *pas* en général de raies chromosphériques correspondant aux raies de FRAUNHOFER qui sont extraordinairement renforcées dans le spectre anormal. Comment pouvons-nous maintenant expliquer ce renforcement?

On serait peut-être tenté de songer à une absorption dans la couronne; car, s'il est vrai qu'une proéminence coronale très longue était tournée vers la terre, les rayons ont dû traverser une couche excessivement épaisse d'un milieu absorbant. Mais en y regardant de près cette explication est peu probable.

Les particules des gaz excessivement raréfiés constituant la couronne n'exerceront les unes sur les autres qu'une influence très faible; leurs périodes seront donc presque absolument constantes et donneront lieu à des raies d'absorption très nettes et très étroites. Il est donc assez difficile de comprendre comment une raie, déjà présente dans le spectre solaire normal, serait renforcée par le pouvoir absorbant de la couronne. D'ailleurs, en examinant le tableau de M. HALE, on remarque que plus d'une raie, intense dans le spectre anormal, présente une intensité beaucoup plus faible dans le spectre intermédiaire (qui n'a été photographié que quelques moments plus tard); et l'inverse s'observe également, c. à d. que des raies sont fortes dans le spectre intermédiaire et très faibles dans le spectre anormal. Cela ne s'accorde pas bien avec l'hypothèse de l'absorption. Le tableau III contient quelques raies présentant cette particularité.

Tableau III.

Raies dont l'intensité dans le spectre intermédiaire est très différente de celle dans le spectre anormal.

Longueur d'onde.	Intensité dans le spectre				Eléments.	Remarques.
	normal (ROWLAND).	intermédiaire (HALE).	anormal (HALE).	de la chromosphère (LOCKEYR).		
3905,66	12	20	—	2	*Cr, Si*	
3905,81	21	—	20		*Si*	
3921,71	9	14	—		*Ti, La, Zr, Mn*	
3921,87	4	—	20		*Zr, Mn*	
3950,33	—	10	—		?	
3950,51	2	—	13		*Y*	
3972,30	2	12	—		*Ni*	
3972,61	2	—	12		?	
4005,86	3	25	5		?	
4057,39	4	—	15	1—2	*Co, Fe*	
4057,66	7	10	—		?	

Dans le spectre de la chromosphère les raies correspondantes paraissent faire défaut. (Il n'est pas impossible que les faibles raies chromosphériques notées $\lambda = 3905,66$ et $\lambda = 4057,39$ appartiennent à un autre élément que les raies d'absorption anormalement renforcées).

Pour arriver à une explication plus satisfaisante du phénomène de renforcement, nous supposons que ces raies d'absorption occasionnent une dispersion anomale des ondes voisines, mais très faible. Alors, les indices de réfraction des ondes voisines ne différant pas considérablement de l'unité, les directions de ces rayons ne peuvent être notablement modifiées qu'après un long parcours à travers la couronne, dans un sens à peu près parallèle à ses lignes de structure. Ainsi donc, tandis que les rayons fortement réfractés, en pénétrant dans la saillie coronale dans différentes directions, étaient obligés de suivre les lignes de structure en s'incurvant autour d'elles, et étaient en quelque sorte concentrés vers

la terre, pour les rayons très faiblement courbés, que nous considérons en ce moment, il peut arriver qu'ils ne soient courbés que dans un seul sens, sur toute la longueur de la proéminence coronale, et sortent dans une direction qui ne rencontre pas la station d'observation. Dans un faisceau lumineux constitué par ces rayons la divergence de ces rayons aura augmenté et leur intensité lumineuse aura diminué. Cet étalement de la lumière voisine fait donc que la raie d'absorption paraît élargie en quelque sorte et par conséquent renforcée. Mais il est évident aussi que quelques instants plus tard, sous l'influence d'une autre portion de la couronne, les circonstances peuvent devenir favorables pour que cette lumière faiblement courbée rencontre l'observateur. Dans ces conditions la raie d'absorption s'affaiblit de nouveau. (De pareilles alternances doivent d'ailleurs se présenter aussi pour les rayons plus fortement réfractés, voisins des raies du tableau I, et se succéder même beaucoup plus rapidement; mais cela ne change pas le fait que leur intensité *moyenne* doit être augmentée aussi longtemps que les lignes de structure de la protubérance coronale sont dirigées vers le spectroscope. Pour certaines particularités observées dans l'ombre des raies voir la note à la fin de ce travail).

Dans les deux spectres anormaux un certain nombre de raies d'absorption sont plus ou moins fortement déplacées. Il se peut que cela soit dû en partie à un mouvement dans la direction du rayon visuel; mais après tout ce qui précède il ne sera plus nécessaire d'expliquer encore une fois en détail comment la dispersion anomale aussi peut rendre aisément compte de ce phénomène. Une dissymétrie dans la courbe de dispersion, ainsi qu'une distribution particulière de la densité dans la matière de la couronne, peuvent affecter inégalement l'intensité de la lumière des deux côtés de la raie d'absorption, et provoquer ainsi un déplacement apparent de cette raie.

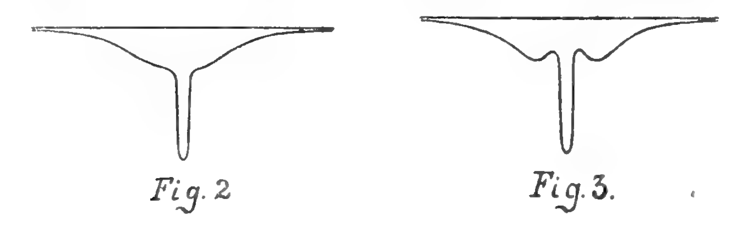
Particularités des raies dans le spectre solaire normal.

Si notre manière de mettre les anomalies particulièrement grandes du spectre de Hale en rapport avec une position toute spéciale de la terre vis à vis de la couronne est exacte, nous devons nous attendre à observer toujours de pareilles irrégularités, quoique à un degré plus faible, puisque la lumière solaire qui nous frappe doit toujours traverser la couronne.

D'après les recherches de M. Jewell, dont il a été question plus haut, cette prévision est confirmée. Plus d'une raie solaire est variable en intensité et en position, de sorte que M. Jewell les considère comme peu propres à servir de repères pour une détermination très précise des longueurs d'onde. Ce sont pour la plupart précisément les raies les plus apparentes du spectre, et spécialement celles qui présentent une dégradation sur les bords („shaded lines") [1]).

M. Jewell attire spécialement l'attention sur le fait que, dans le spectre solaire, toutes les raies nettement dégradées présentent à un degré plus ou moins fort la constitution typique suivante [2]).

Sur un fond large, médiocrement obscur et s'éclaircissant graduellement sur les bords, on constate une raie d'absorption centrale nettement



accusée (fig. 2). En outre, la courbe d'absorption montre souvent deux dépressions de part et d'autre de la raie centrale, comme l'indique la fig. 3; elles sont tantôt symétriques, tantôt dissymétriques. D'après M. Jewell ces dépressions ne proviennent pas d'une illusion d'optique, produite par contraste, mais existent réellement. Pour les expliquer il admet que la large bande d'absorption est produite dans les portions inférieures de l'atmosphère solaire et sous forte pression; qu'à des niveaux plus élevés le rayonnement l'emporte de nouveau et donne lieu à une raie d'émission assez large; que finalement la raie d'absorption nette est formée dans les régions supérieures, où la pression est très basse. La position de cette raie d'absorption centrale est ordinairement asymétrique par rapport à la raie d'émission, comme on le voit clairement chez *H* et *K*. La raie centrale elle-même varie aussi quelque peu en largeur sur différentes épreuves et son maximum d'intensité ne correspond pas toujours à son milieu. Le déplacement de cette raie cen-

---

[1]) *Astroph. Journ.*, XI, p. 236, 1900.

[2]) Jewell, „Certain peculiarities in the appearance of lines in the solar spectrum and their interpretation." *Astroph. Journ.*, III, p. 99, 1896.

trale dans *H* et *K* n'est pas toujours le même, mais, pour autant qu'on l'a observé, il a toujours lieu du côté du rouge par rapport à la raie d'émission et à la raie métallique correspondante (dans l'arc voltaïque).

M. Jewell en conclut que la vapeur absorbante du calcium s'abaisse sur toute la surface solaire, parfois avec une vitesse de 75 lieues par minute.

Sur les mêmes épreuves où il a reconnu une forte dissymétrie dans les raies *H* et *K*, M. Jewell a examiné aussi les raies dégradées d'autres éléments (*Fe*, *Al*, *Mg*, *Si*). Les plus fortes raies du fer et une raie de l'aluminium laissaient voir des déplacements du même genre que ceux observés pour *H* et *K*, mais à un degré beaucoup plus faible et tantôt du côté du violet, tantôt du côté du rouge. Certaines autres raies au contraire, appartenant à *Mg* et *Si*, n'offraient pas trace d'un déplacement, pas plus que les raies peu dégradées du fer, la faible raie du calcium $\lambda = 3949{,}056$ et beaucoup d'autres encore.

Si nous n'admettons pas, pour le déplacement et l'élargissement des raies, d'autre explication que celles basées sur le principe de Doppler et sur l'effet de la pression et de la température, nous arrivons à des conclusions très étranges au sujet des conditions dans lesquelles se trouvent les éléments dans l'atmosphère solaire. Ainsi que M. Jewell l'a fait remarquer [1]), la faible absorption dans les portions dégradées des raies n'est pas moins surprenante, si l'on songe à l'énorme profondeur de l'atmosphère solaire et à la haute pression qui doit exister dans les couches absorbantes pour qu'elles puissent produire une large bande d'absorption.

En faisant diverses hypothèses au sujet des conditions dans lesquelles se trouveraient les gaz dans l'atmosphère solaire, M. Jewell parvient à rendre compte de la plupart de ces circonstances remarquables. Mais on devra accorder que ses explications reposent sur un nombre de suppositions, arbitraires et indépendantes les unes des autres, beaucoup plus grand que ce n'est le cas dans notre manière d'expliquer les phénomènes, basée sur une courbure sélective des rayons, et qui peut s'appliquer séparément à chaque phénomène, sans qu'il soit nécessaire d'introduire des suppositions nouvelles.

Dans notre théorie, seule les lignes sombres centrales des raies de Fraunhofer sont réellement produites par une absorption. Leur fond

[1]) *Astroph. Journ.*, III, p. 106.

d'intensité variable doit être considéré comme un effet de la dispersion anomale des ondes voisines non absorbées. Cet étalement de la lumière a surtout lieu là où la densité varie d'une façon relativement rapide, c. à d. dans les tourbillons au sein des régions les plus profondes du corps gazeux. Mais quelques-uns de ces rayons fortement dispersés peuvent être rassemblés de nouveau par la couronne, grâce à sa structure „tubulaire" et conduits à travers ses saillies plus ou moins grandes.

Cela s'applique surtout aux ondes le plus fortement réfractées, qui, dans le spectre, sont très voisines des raies d'absorption réelles; il en résulte des raies d'émission apparentes à peu près au milieu des raies d'absorption apparentes [1]).

Il est fort probable que le spectre anormal de Hale nous laisse voir un cas où ces bandes d'émission apparentes ont acquis une largeur extraordinaire. Nous sommes donc en droit d'attendre qu'un examen systématique du spectre solaire, photographié à divers instants, nous offrira toute espèce de cas intermédiaires.

Afin de choisir judicieusement les instants des épreuves, il serait désirable de connaître à peu près la forme et la position des protubérances coronales. Il serait recommandable, dans tous les cas, de tenir compte de la phase actuelle de la période des taches solaires, puisqu'il semble que la forme de la couronne est en relation avec cette période. Il est d'ailleurs possible qu'une observation simultanée du réseau photosphérique, découvert par M. Janssen, nous donnerait quelques renseignements sur la position des saillies coronales, et contribuerait à l'extension de nos connaissances relatives à leur influence sur le spectre de Fraunhofer.

---

[1]) Une circonstance très remarquable est celle-ci, que l'ombre des raies K et H, de la raie du fer $\lambda = 3720{,}086$ et de quelques autres raies dégradées est parfois en partie divisée en un certain nombre de lignes faibles et nuageuses, situées symétriquement par rapport à la raie centrale. Dans tous les cas la distance entre les composantes augmentait avec la distance du centre (Jewell, *Astrophysical Journal*, 8, pp. 51—53).

Notre théorie permettait de prédire qu'une telle particularité se présenterait de temps en temps. La discussion de ce phénomène fera l'objet de la note suivante.

SUR LES MAXIMA ET MINIMA D'INTENSITÉ QUE L'ON OBSERVE PARFOIS DANS L'OMBRE DE RAIES SPECTRALES FORTEMENT ÉLARGIES,

PAR

W. H. JULIUS.

En examinant une série de photographies du spectre solaire, faites en 1888 et 1889 par M. Rowland, M. Jewell découvrit que sur une des épreuves l'ombre des raies *H* et *K* était séparée en un système de raies faibles et nuageuses, placées symétriquement de part et d'autre des raies d'absorption centrales [1]). La distance entre les composantes de la série était d'autant plus grande qu'elles étaient plus éloignées de la raie du milieu. Sur quelques autres photographies du spectre solaire, faites par M. Rowland et par lui-même, il n'observa que de faibles traces de ces séries; mais dans l'ombre de quelques-unes des plus fortes raies du fer et d'un petit nombre d'autres éléments il trouva une structure semblable, les raies composantes étant faibles, nuageuses et très rapprochées les unes des autres.

L'épreuve sur laquelle la structure de *H* et *K* s'observait le mieux présentait encore une autre particularité, consistant en ceci que en moyenne l'ombre de ces raies était exceptionnellement faible.

Dans le spectre anormal de Hale [2]), qui était caractérisé par l'extrême faiblesse du fond d'un grand nombre de raies d'absorption, on pouvait d'ailleurs reconnaître de pareils maxima et minima d'intensité au microscope, bien qu'ils ne fussent ni aussi clairs ni aussi régulièrement distribués que dans le cas décrit par M. Jewell.

Si nous admettons comme principale cause de la dégradation des raies

[1]) L. E. Jewell, *Astrophysical Journal*, III, 108, 1896 et VIII, 51—53, 1898.
[2]) G. E. Hale, *Astrophysical Journal*, XVI, 232, 1902.

de FRAUNHOFER non l'absorption, mais la dispersion anomale des rayons qui, dans le spectre, sont situés de part et d'autre de la raie d'absorption [1]), il est facile de rendre compte du phénomène en question, et d'expliquer aussi pourquoi il ne se présente distinctement que très rarement.

Considérons un mince faisceau lumineux, de longueur d'onde parfaitement déterminée, appartenant à l'ombre d'une raie de FRAUNHOFER. Ce faisceau émane des couches profondes du soleil avec une certaine divergence, et nous supposons qu'il se propage maintenant à peu près dans la direction des lignes de structure de la couronne (l. c. p. 383). Admettons que sa longueur d'onde soit un peu plus élevée que celle de la raie d'absorption; pour cette espèce de lumière, le milieu possède alors une constante de réfraction positive, et les divers rayons du faisceau serpentent à travers les parties les plus denses de la structure „tubulaire". Si nous avions supposé que la longueur d'onde était un peu plus petite que celle de la raie d'absorption, la constante de réfraction aurait été négative et les rayons se seraient courbés autour des portions les plus raréfiées de la structure coronale. Dans l'un et l'autre cas la divergence du faisceau monochromatique doit alternativement augmenter et diminuer, et cette espèce particulière de lumière doit atteindre la terre avec une intensité déterminée par le degré de divergence (peut-être même de convergence) du faisceau au moment où il quitte les régions extrêmes de la couronne.

Par rapport à un faisceau d'une autre lumière, dont la longueur d'onde ne diffère qu'un peu moins de celle de la raie d'absorption, le milieu aura un indice de réfraction beaucoup plus grand, de sorte que les rayons de ce faisceau particulier peuvent avoir subi une incurvation, complète ou partielle, de plus que ceux appartenant au faisceau précédent, dans leur route à travers la couronne. Ce faisceau peut donc émerger avec une divergence tout à fait différente, disons plus grande, et présenter ainsi dans le spectre une intensité plus petite que le faisceau avoisinant, considéré en premier lieu.

A mesure que nous nous rapprochons davantage de la raie d'absorption, nous passons par des ondes atteignant la terre en faisceaux dont la divergence est de nouveau plus petite, qui offrent donc une intensité plus grande, et ainsi de suite. Il est clair que de cette façon il doit se

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 374, 1903.

produire des alternances de clarté et d'obscurité relatives, de part et d'autre de la raie d'absorption médiane. Les ondes qui correspondent au milieu d'une de ces franges doivent avoir achevé exactement une incurvation complète (c. à d. la distance entre deux points d'inflexion consécutifs) de plus que celles qui correspondent au milieu des franges adjacentes.

Du type ordinaire de la courbe de dispersion il résulte immédiatement que, si l'on s'éloigne de la raie d'absorption, à des différences *égales* de l'indice de réfraction correspondent des différences *croissantes* de longueur d'onde. La distance des franges doit donc augmenter de part et d'autre du centre, conformément à ce qui a été observé.

Notre explication exige en outre que ce système de faibles raies ne soit visible que dans une lumière solaire nous arrivant à travers une saillie coronale suffisamment longue. Dans la note précédente j'ai fait voir que, quand cette condition est remplie, l'obscurité moyenne de la raie de FRAUNHOFER doit être anormalement faible. Il n'est donc pas étonnant qu'il en soit réellement ainsi sur l'épreuve laissant voir parfaitement la structure particulière de *H* et *K*. Mais la formation d'un système de franges nettement définies exige en outre qu'il soit satisfait à une autre condition encore; il faut notamment que la configuration de cette portion de la couronne (animée d'un mouvement de rotation) à travers laquelle nous regardons reste à peu près la même pendant toute la durée de l'exposition de la plaque. Et, comme il n'en sera ainsi que dans des circonstances toutes spéciales, nous voyons que, même dans des cas ou l'ombre des raies de FRAUNHOFER est faible, les franges peuvent néanmoins faire défaut.

Dans un petit nombre de cas une structure pareille a été observée dans quelques raies d'émission du spectre de l'arc voltaïque, fortement élargies. M. KAYSER rencontra le phénomène chez une raie du spectre du plomb [1]); M. ROWLAND aussi paraît en avoir fait une fois l'observation et, après plusieurs tentatives infructueuses, M. JEWELL parvint à obtenir une photographie du spectre voltaïque du calcium où les séries de franges étaient assez nettement visibles chez *H* et *K*. Cette épreuve a été obtenue en faisant usage d'un courant direct extrêmement puissant et en n'exposant que pendant trois à quatre secondes. Dans ces condi-

[1]) H. KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, II, p. 353.

tions la vapeur surchauffée du calcium formait, autour des pôles, une atmosphère beaucoup plus étendue qu'avec un courant faible.

M. KAYSER [1]) dit que les circonstances exactes sous lesquelles le phénomène se produit sont restées inconnues.

En rapport avec les considérations précédentes je tiens pour possible que dans ces expériences la vapeur métallique a formé, pendant la courte exposition, une espèce de flamme à structure tubulaire, dirigée par hasard exactement vers le spectroscope. Cette manière de voir paraît raisonnable si nous songeons au „souffle" bien connu, un phénomène qui se présente fréquemment dans un arc puissant, chargé de beaucoup de vapeur. Les rayons émanant du centre de l'arc, produisant la large bande d'émission, subissent une dispersion anomale dans la vapeur avoisinante et traversent la saillie en forme de flamme suivant une trajectoire sinueuse.

Je me suis convaincu par une expérience bien simple que la distribution particulière de la lumière, que l'on a observée dans toutes les raies de FRAUNHOFER fortement élargies [2]), peut être imitée d'une manière frappante dans le spectre d'absorption de la vapeur du sodium. Il suffisait à cet effet de forcer la vapeur absorbante à prendre une structure plus ou moins tubulaire, telle que nous supposons exister dans la couronne.

Un faisceau de lumière électrique, légèrement convergent, fut reçu sur la fente d'un spectroscope à réseau. A une distance d'un peu plus de 100 cm. de la fente, et à environ 1,5 cm. au dessous de l'axe du faisceau, je plaçai l'orifice d'un bec de BUNSEN de construction spéciale, d'où sortait une flamme au sodium. Cet orifice était en forme de fente (30 cm. de long sur 0,2 cm. de large) et disposé de façon à être exactement parallèle à l'axe du faisceau incident. La pression du gaz était quelque peu variable, et malheureusement je ne disposais pas d'un bon régulateur.

Afin de pourvoir de sodium la longue flamme, la lampe était munie, de part et d'autre de son orifice, d'une étroite gouttière dans laquelle je versais une solution d'un sel de sodium. Ce liquide pénétrait dans la flamme par l'intermédiaire de morceaux de papier d'asbeste. En consi-

---

[1]) *loc. cit.*

[2]) JEWELL, *Astroph. Journ.*, III, p. 101; HALE, *Astroph. Journ.*, III, p. 156—161.

dérant cette flamme dans le sens de sa longueur, on regardait en quelque sorte à travers un tube comprimé, dont les parois étaient constituées par de la vapeur de sodium. La densité de cette vapeur diminuait aussi bien vers le centre que vers l'extérieur.

J'ai observé les raies du sodium dans le spectre du troisième ordre. Malgré la grande longueur de la flamme les véritables raies d'absorption étaient étroites; elles se détachaient sur un fond assez obscur, dont l'intensité diminuait graduellement sur les bords et dont la largeur atteignait quelques unités Ångström. La distribution de la lumière s'accordait parfaitement avec la description, donnée par M. Jewell, des raies de Fraunhofer fortement dégradées. [1])

Tout près de la raie d'absorption centrale on y constatait positivement une augmentation de l'intensité lumineuse (ressemblant à ce que M. Jewell supposait être des raies d'émission dans le spectre solaire); cette augmentation doit être attribuée, sans aucun doute, au rassemblement, par la structure tubulaire de la flamme, des rayons les plus fortement courbés, et non à un rayonnement direct de la flamme. En interceptant la lumière électrique, les raies d'émission étaient en effet à peine visibles dans le champ obscur. D'ailleurs, dès que la flamme était troublée par le souffle, ou quand on la recouvrait en partie par un diaphragme, la large bande sombre et sa partie médiane claire devenaient asymétriques par rapport à la raie d'absorption. Ni le principe de Doppler ni l'influence de la pression sur la longueur d'onde ne peuvent avoir joué ici un rôle important.

Dans l'ombre j'ai du reste observé des maxima et des minima, semblables à des franges, mais leur apparence était si peu régulière et si peu stable, qu'il n'y avait pas moyen de mesurer leurs distances. Il ne peut pas non plus être question de photographier le phénomène avant que l'on ait trouvé le moyen de conserver invariable, pendant un temps suffisamment long, la structure de la vapeur du sodium que nous venons de décrire. Les appareils nécessaires sont maintenant en voie de construction.

Quelque imparfaite que soit cette expérience, elle donne néamoins une nouvelle force à l'assertion qu'un grand nombre de particularités du spectre solaire peuvent être expliquées par la dispersion anomale.

---

[1]) Voir l'article précédent, p. 387.

CÔTE DES GRANDS VOLUMES.
Temperature un peu plus *élevée* que la temperature critique de la composante principale.

CÔTE DES GRANDS VOLUMES.
Temperature un peu plus *basse* que la temperature critique de la composante principale.

Fig. 1.

Cas 1. Cas 2. Cas 3. Cas 4.

Cas 5. Cas 6. Cas 7. Cas 8.

Les figures se rapportent au diagramme v, x.

K est le point critique de la composante principale.

P le point de plissement.

R le point de contact critique.

KP donne la direction de la ligne des points de plissement.

La ligne connodale est tracée en trait plein.

La spinodale est pointillée.

Fig. 2.

Limite cubique. Limite parabolique. Limite cubique. Limite parabolique. Limite cubique.

Axe Z. $\frac{a_2}{a_1}$

QUELQUES REMARQUES SUR LES TENSIONS DE VAPEUR DES MÉLANGES TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS. [1])

Dans le travail antérieur [2]), où j'ai traité la tension de vapeur des mélanges ternaires, je me suis servi de la surface ζ pour en déduire les courbes de vaporisation et de condensation ainsi que leurs génératrices, les courbes de condensation du résidu, de la vapeur et du destillat etc., aussi bien dans le cas où les liquides restent homogènes que dans celui où il se produit une séparation en couches.

Or, au mois de janvier 1900, c'est à dire avant la publication de ce travail, M. Ostwald [3]) avait déjà entrepris l'étude de cette question, mais à un tout autre point de vue; il s'était d'ailleurs occupé spécialement des phénomènes qui se produisent pendant la distillation.

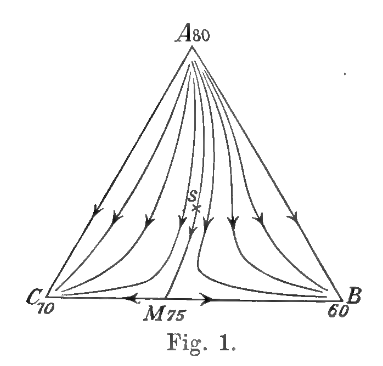


Fig. 1.

De tout le faisceau de courbes de distillation, dont j'ai démontré l'existence, M. Ostwald n'a considéré spécialement qu'une seule courbe, notamment celle qui, dans la fig. 1, va de *A* vers *M*. Cette fig. 1 est la même que la fig. 22 du tome 7, p. 147. (D'autres courbes de distillation sont représentées dans les figg. 17, 20 et 24 du même travail).

Dans cette fig. 1 j'ai donné à la courbe *AM* une certaine courbure, tandis que M. Ostwald est d'avis que cette ligne infranchissable doit être une droite.

---

[1]) Traduit de *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 43, 671, 1903.

[2]) Ces *Archives*, (2), 7, 99, 1902.

[3]) *Abhandl. der K. sächs. Ges. d. Wiss.*, 25, 413—453, 1900.

Après la publication du travail de M. OSTWALD et avant la publication du mien, j'ai écrit à M. OSTWALD pour lui dire que je ne partageais pas son opinion et que d'après moi sa droite infranchissable ainsi que toutes les conséquences qu'il en tirait étaient fautives.

Comme nous n'étions toutefois pas parvenus à nous mettre d'accord, je n'ai pas cité le travail de M. OSTWALD, parce que je ne voulais pas entrer en polémique avec lui dans sa propre publication [1]).

Mais l'exposition de ses idées dans son Traité de chimie générale m'oblige à y revenir. M. OSTWALD y dit notamment (p. 1012):

„M. SCHREINEMAKERS donne à toutes ces lignes (comme *AM*, fig. 1) une certaine courbure. Cependant, comme je n'ai pas trouvé jusqu'ici d'erreur dans mes considérations, je dois les considérer comme des droites."

De mon côté j'ai gardé ma propre opinion, pour laquelle je veux donner quelques raisons dans ce qui va suivre.

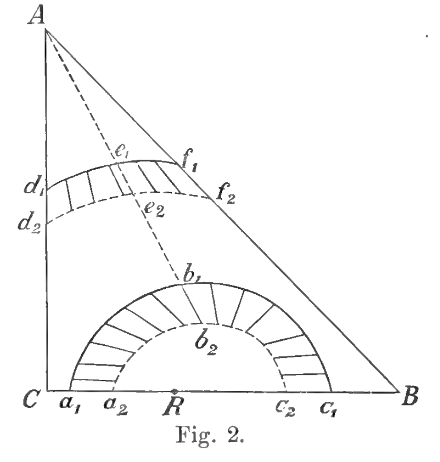


Fig. 2.

Je veux d'abord bien faire comprendre quelle est l'importance de la question. Je me bornerai à considérer la courbe *AM* de la fig. 1, mais il est bien entendu que des considérations analogues s'appliquent aux courbes correspondantes de toutes les autres figures.

Je dois d'ailleurs ajouter que, même si la courbe *AM* avait été une ligne droite, mes conclusions n'auraient pas été modifiées par là. Seulement, j'aurais pu déduire de cette rectilinéarité d'autres conclusions encore, comme M. OSTWALD l'a fait du reste (l. c.). Au contraire s'il est prouvé que la ligne *AM* n'est pas droite, il est évident que les conséquences que M. OSTWALD a tirées de cette particularité tombent d'elles-mêmes.

Considérons maintenant la fig. 2. Au lieu de me servir d'un triangle équilatéral j'ai pris un triangle rectangle isoscèle. Cela n'entraîne aucun

[1]) Mon travail publié dans le tome VII de ces *Archives* avait paru d'abord dans *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 36, pp. 257, 413 et 710; 37, p. 129 et 38, p. 227 (1900).

changement essentiel et le mode de représentation est le même que celui auquel M. VAN DER WAALS a eu recours dans son travail sur la tension de vapeur des mélanges ternaires [1]), un travail auquel j'emprunterai tantôt quelques résultats et quelques déductions. Dans la fig. 2 j'ai représenté deux bandes hétérogènes avec leurs génératrices. La courbe $a_1 b_1 c_1$ est une courbe de vaporisation et la courbe $a_2 b_2 c_2$ la courbe de condensation correspondante; de même $d_1 e_1 f_1$ est une courbe de vaporisation et $d_2 e_2 f_2$ la courbe de condensation correspondante; il est évident que les deux dernières courbes se rapportent à une autre pression que les deux premières.

Examinons maintenant les courbes de distillation du résidu. Ainsi que je l'ai prouvé antérieurement, chaque génératrice touche au point liquide la courbe de résidu qui passe par ce point. Imaginons p. ex. une courbe de résidu passant par b_1; la droite $b_1 b_2$ touche donc cette courbe en b_1. De même une courbe de résidu passant par e_1 doit avoir comme tangente en e_1 la génératrice $e_1 e_2$.

On voit donc qu'en chaque point la direction de la courbe du résidu est déterminée par celle des génératrices. Supposons maintenant qu'à partir de R on ait tracé une série de courbes de résidu; aux points où elles coupent la courbe de vaporisation $a_1 b_1 c_1$ elles doivent donc avoir une allure telle que chacune touche sa génératrice correspondante, et là où elles coupent $d_1 e_1 f_1$ leur direction est encore telle que les génératrices sont des tangentes.

Ainsi que je l'ai fait remarquer antérieurement, on déduit de là comme équation différentielle des courbes de résidu [2]):

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}. \tag{1}$$

Dans la fig. 2 j'ai donné aux génératrices de la bande hétérogène $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ une direction telle qu'il est impossible de mener, entre A et R, une courbe de résidu rectiligne. Il faudrait à cet effet qu'une des génératrices de cette bande coïncidât avec AR; et cela s'applique non seulement à cette bande là mais à toutes les bandes que l'on pourrait considérer dans la fig. 2.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 343, 1902.

[2]) Pour la résolution de cette équation voir VAN DER WAALS, loc. cit.

Or, il est évident que parmi toutes les génératrices de la bande $a_1b_1c_1c_2b_2a_2$ il doit y en avoir une qui passe par le point A: j'ai choisi comme telle b_1b_2; mais ce serait bien par hasard que cette droite passerait aussi par R.

Ce serait encore bien plus remarquable s'il y avait une pareille droite dans chaque bande et cependant il devrait en être ainsi pour qu'il s'étende de R en A une courbe de résidu rectiligne, conformément aux idées de M. OSTWALD.

Revenons encore une fois sur la manière dont j'ai déduit antérieurement les courbes de vaporisation et de condensation et leurs génératrices rectilignes. On doit se figurer qu'au-dessus du triangle de la fig. 2 s'étendent les deux nappes de la surface ζ. Choisissons comme pression celle à laquelle se rapporte la bande hétérogène $a_1b_1c_1c_2b_2a_2$. La projection de la courbe d'intersection des deux nappes est alors comprise entre les deux courbes $a_1b_1c_1$ et $a_2b_2c_2$ Menons maintenant un plan bitangent et laissons-le rouler sur les deux nappes de manière à rester toujours tangent aux deux. Sur chaque nappe nous obtenons alors un lieu des points de contact et, si nous projetons ces lieux géométriques sur le plan du triangle, la projection du lieu relatif au manteau vapeur est la courbe de condensation $a_2b_2c_2$ et celle du lieu relatif au manteau liquide est la courbe de vaporisation $a_1b_1c_1$. Si nous projetons enfin les droites qui joignent les points de contact correspondants du manteau vapeur et du manteau liquide, nous obtenons les génératrices dont quelques-unes ont été représentées sur la figure.

Quelle raison y aurait-il maintenant d'admettre qu'une de ces génératrices coincide avec la droite AR? Et si tel était par hasard le cas pour la pression considérée, pourquoi en serait-il encore ainsi pour une autre pression, pour laquelle la position et la forme des deux nappes sont nécessairement autres.

Supposons pour un moment qu'une des génératrices, p. ex. b_1b_2, coïncide avec AR. Soient b_1 la projection du point b_1' du manteau liquide, b_2 celle du point b_2' du manteau vapeur. La droite $b_1'b_2'$, c'est à dire la droite qui joint les deux points de contact d'un plan bitangent, serait alors située dans un plan passant par AR et perpendiculaire au plan du triangle. C'est ce que j'appellerai dans la suite le plan AR.

Modifions maintenant le mélange ternaire ABC en remplaçant la

composante A par une autre A'. Au sujet de la nature de cette nouvelle composante je supposerai uniquement que les deux nouveaux mélanges binaires CA' et BA' ne présentent ni maximum ni minimum de tension de vapeur, ce qui, dans la fig. 2, a été admis aussi pour les deux mélanges binaires CA et BA.

On conçoit aisément qu'un grand nombre de substances satisfont à cette condition, de sorte qu'il est possible de remplacer A par un grand nombre d'autres corps. Une pareille substitution a nécessairement une influence sur la situation et la forme des deux manteaux. Puisque le mélange binaire BC n'est pas modifié et que nous conservons la même pression, le point R, la droite RA et le plan RA gardent leurs situations. Il en est évidemment de même des deux courbes ζ suivant lesquelles se terminent les deux nappes de la surface ζ sur le plan limite BC. Il n'en est pas de même cependant pour les points à l'intérieur du prisme triangulaire. Considérons p. ex. le liquide b_1. Celui-ci se compose de $1 - x_1 - y_1$ mol. C, x_1 mol. B et y_1 mol. A. Si nous remplaçons A par A', la composition sera donnée par:

$$1 - x_1 - y_1 \text{ mol. } C,\ x_1 \text{ mol. } B \text{ et } y_1 \text{ mol. } A'.$$

Or, nous savons que la surface ζ d'une substance n'est pas seulement une fonction de x_1 et y_1, mais qu'elle est déterminée par d'autres grandeurs encore qui dépendent de la nature des composantes et dont la détermination exige la connaissance de l'équation de VAN DER WAALS avec ses constantes.

On voit ainsi que les deux manteaux de la surface ζ changeront en général de situation, l'un un peu plus, l'autre un peu moins.

Menons de nouveau le plan bitangent; y aura-t-il encore une génératrice coïncidant avec AR? Et en sera-t-il ainsi à chaque nouveau remplacement possible de A par une autre substance? Cette particularité se présentera-t-elle enfin sous n'importe quelle pression?

Le raisonnement suivant nous en rendra compte.

Parmi toutes les génératrices de la zone hétérogène $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ il y en a évidemment une qui, prolongée, passe par A. C'est $b_1 b_2$. Quand la pression vient à changer un peu, la zone hétérogène se déplace aussi légèrement. Dans cette nouvelle bande il y a de nouveau une génératrice passant par A, que je nommerai $b_1' b_2'$. Le point b_1' est donc dans

le voisinage de b_1 et b_2' dans le voisinage de b_2. La nouvelle génératrice $b_1' b_2'$ sera donc voisine de $b_1 b_2$ et située p. ex. à sa droite; elle ne coïncide pas nécessairement avec $A b_1 b_2$.

Modifions davantage la pression; avec la nouvelle zone se présente une nouvelle génératrice $b_1'' b_2''$ passant par A et ainsi de suite. Nous obtenons ainsi toute une série de liquides ($b_1\, b_1'\, b_1''\ldots$) qui jouissent de la propriété que les génératrices correspondantes passent par A. Les vapeurs ($b_2\, b_2'\, b_2''\ldots$) possèdent évidemment la même propriété.

Demandons-nous maintenant: quel est le lieu géométrique de tous les points dont les génératrices passent par A, ou, ce qui revient au même, quelles sont les compositions des liquides ou des vapeurs dont les génératrices passent par A?

D'après M. Ostwald ce lieu géométrique doit être la droite AR; la composition de ces liquides doit donc être représentée par des points de cette droite. Pour trancher la question, nous allons considérer la fig. 2. Par le point b_1 nous menons une droite parallèle à l'axe des x (côté BC). Cette droite est divisée par le point b_1 en deux parties dont le rapport est $\frac{x_1}{1-x_1-y_1}$. Pour le rapport des deux fragments dans lesquels est divisée une droite, parallèle à l'axe X et passant par b_2, nous avons de même $\frac{x_2}{1-x_2-y_2}$. Comme la droite $b_1 b_2$ passe par le point A, il vient

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2}{1-x_2-y_2}. \tag{2}$$

Cette équation détermine les compositions des liquides et des vapeurs que nous cherchons.

Comme ces liquides et vapeurs sont deux à deux en équilibre, nous avons encore, d'après nos déductions antérieures, les équations suivantes

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2$$
$$\left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2. \tag{3}$$

Posant à présent:

$$\zeta = RT[x\,log\,x + y\,log\,y + (1-x-y)\,log\,(1-x-y) + \mu], \tag{4}$$

où

$$\mu = \frac{1}{RT} \int_0^p v dp, \tag{5}$$

nous trouvons avec M. VAN DER WAALS (l. c. p. 402):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \zeta}{\partial x} &= RT\left[log \frac{x}{1-x-y} + \mu_x'\right], \\
\frac{\partial \zeta}{\partial y} &= RT\left[log \frac{y}{1-x-y} + \mu_y'\right], \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} &= RT\left[\frac{1-y}{x(1-x-y)} + \mu_x''\right], \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} &= RT\left[\frac{1-x}{y(1-x-y)} + \mu_y''\right], \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} &= RT\left[\frac{1}{1-x-y} + \mu_{xy}''\right],
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

où nous avons posé, pour abréger,

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \mu_x' \quad \frac{\partial \mu}{\partial y} = \mu_y' \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} = \mu_x'' \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2} = \mu_{xy}'' \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y} = \mu_{xy}''.$$

Substituant dans (3) les valeurs de $\frac{\partial \zeta}{\partial x}$ et $\frac{\partial \zeta}{\partial y}$ tirées de (6), il vient (voir V. D. WAALS, l. c. p. 402)

$$\left.\begin{aligned}
\frac{x_1}{1-x_1-y_1} e^{\mu' x_1} &= \frac{x_2}{1-x_2-y_2} e^{\mu' x_2} \\
\frac{y_1}{1-x_1-y_1} e^{\mu' y_1} &= \frac{y_2}{1-x_2-y_2} e^{\mu' y_2}
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$log(1-x_1-y_1) + \mu_1 - x_1 \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} =$$
$$+ log(1-x_2-y_2) + \mu_2 - x_2 \mu'_{x_2} - y_2 \mu'_{y_2}.$$

Si nous admettons maintenant que la vapeur est fort peu dense, de sorte qu'elle satisfait aux lois de BOYLE et GAY-LUSSAC, nous pouvons admettre avec M. VAN DER WAALS que μ'_{x_2} et μ'_{y_2} sont très petits, et même les négliger à des températures relativement basses.

La première des équations (7) donne alors:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu'_{x_1}}=\frac{x_2}{1-x_2-y_2}, \tag{8}$$

d'où il suit, en vertu de (2),

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu'_{x_1}}=\frac{x_1}{1-x_1-y_1}. \tag{9}$$

L'équation (9) détermine les compositions des liquides dont les génératrices passent par A. On peut y satisfaire en posant:

1. $x_1 = 0$
2. $x_1 + y_1 = 1$
3. $e^{\mu'_{x_1}} = 1$, ou $\mu'_{x_1} = 0$.

$x_1 = 0$ est l'équation du côté CA. Ce côté est donc un des lieux géométriques cherchés. Les génératrices des liquides placés sur CA doivent donc toutes passer par A. Il en est évidemment ainsi, puisque chaque liquide binaire de ce côté, p. ex. d_1, est en équilibre avec une vapeur d_2 située sur le même côté, de sorte que les génératrices coïncident avec la droite CA.

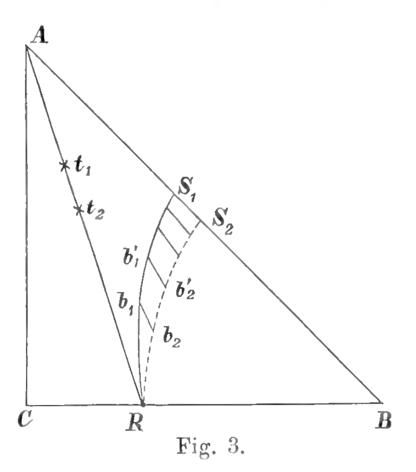


Fig. 3.

La même remarque s'applique aux liquides du côté AB, dont nous venons d'ailleurs de trouver l'équation, savoir $x_1 + y_1 = 1$. Le troisième lieu géométrique est $\mu'_{x_1} = 0$.

Or, tandis que les deux premiers lieux géométriques sont des droites, savoir les côtés CA et BA, le troisième $\mu'_{x_1} = 0$ est une courbe partant du point R et que j'ai représentée sur la fig. 3 par la ligne $Rb_1b_1'S_1$. Les vapeurs qui correspondent à ces liquides sont données par la courbe $Rb_2b_2'S_2$. Chaque liquide de la courbe $Rb_1b_1'S_1$ possède donc cette propriété que sa génératrice passe par A; les génératrices b_1b_2, $b_1'b_2'$ etc. doivent donc toutes être tracées de telle manière qu'elles passent par A.

On peut maintenant se figurer que l'on ait tracé, par les points b_1 et b_2 de la fig. 3, les courbes de vaporisation et de condensation $a_1b_1c_1$ et

$a_2 b_2 c_2$ de la fig. 2. Parmi toutes les génératrices de la zone hétérogène limitée par ces courbes il n'y a donc que $b_1 b_2$ qui passe par A.

Si l'on modifie la pression de telle sorte que la nouvelle courbe de vaporisation passe par b_1', la courbe de condensation correspondante passera par b_2'. Parmi toutes les génératrices de la nouvelle zone la droite $b_1' b_2'$ seule passera par A, et ainsi de suite. (On doit y ajouter évidemment les génératrices qui coïncident avec CA et BA; on les obtient quand la zone hétérogène est limitée par une de ces droites). Au lieu de la droite RA nous venons donc de trouver la courbe $R b_1 b_1' S_1$.

La raison pour laquelle cette courbe passe par R est la suivante. Nous venons d'admettre qu'en R la pression est un maximum ou un minimum. Pour le système binaire BC on a donc en R $\mu'_{x_1} = 0$ (voir v. d. Waals, *Cont.* II, p. 150), de sorte que ce lieu géométrique doit passer par R.

M. van der Waals déduit d'autre part (l. c. pp. 408 et 434) que l'allure de la courbe $\mu'_{x_1} = 0$ dépend de l'équation d'état des substances et ne saurait donc être déterminée sans la connaissance de cette équation; il trouve d'ailleurs que c'est une courbe à faible courbure qui, partant de R, aboutit soit au côté CA soit au côté BA. Il peut évidemment arriver, comme cas intermédiaire, qu'elle passe par A.

Dans l'équation (1), $\frac{dy_1}{dx_1}$ donne le coefficient de direction de la tangente à une courbe de résidu. Demandons-nous maintenant quel est le lieu géométrique des points où cette tangente passe par le point A.

Posant de nouveau $\mu'_{x_2} = 0$ et $\mu'_{y_2} = 0$ (voir v. d. Waals, l. c. p. 409), on peut déduire des équations (7):

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{(1 - y_1)(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1 (e^{\mu' x_1} - 1)}{(1 - x_1)(e^{\mu' x_1} - 1) - y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)}. \tag{10}$$

Dans l'équation (1) on peut donc remplacer $\frac{dy_1}{dx_1}$ par l'expression (10).

Si la tangente passe par A on doit avoir:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{1 - y_1}{x_1}. \tag{11}$$

Egalant les deux expressions (10) et (11) on obtient:

$$x_1(1-x_1-y_1)(e^{\mu'x_1}-1)=0,$$

et l'on retrouve $x_1=0$, $x_1+y_1=1$ et $\mu'_{x_1}=0$.

Conformément à ce qui précède nous trouvons donc ceci. Traçons dans la fig. 3 les courbes de résidu. Parmi toutes les courbes qui passent par A il n'y en a que deux qui soient rectilignes, savoir les côtés AC et AB; toutes les autres sont plus ou moins courbées. Aux points où ces courbes coupent la courbe $Rb_1b_1'S_1$ la tangente passe par A. Si l'on imagine donc une courbe de résidu passant par b_1, sa tangente b_1b_2 passera par A.

Partant de cette prétendue propriété de la courbe de résidu RA d'être rectiligne, M. Ostwald (l. c. p. 423) arrive à cette conséquence: „un pareil mélange (notamment un mélange situé sur RA) se comporte comme un mélange binaire, bien qu'il soit à trois composantes".

Dans la fig. 3 j'ai dessiné la droite RA. Si nous prenons un liquide sur cette droite, p. ex. t_1, la vapeur devrait, d'après M. Ostwald, être représentée également par un point de cette droite; or, d'après ce qui vient d'être dit, il n'en saurait être ainsi.

On y arrive d'ailleurs aussi de la manière suivante. S'il était vrai que le mélange ternaire t_1 se comporte comme un mélange binaire, le rapport des composantes B et C devrait être le même dans la vapeur t_2 que dans le liquide. Or soient

x_1 mol. B y_1 mol. A et $1-x_1-y_1$ mol. C

la composition du liquide et

x_2 mol. B y_2 mol. A et $1-x_2-y_2$ mol. C

celle de la vapeur; on devrait avoir:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1}=\frac{x_2}{1-x_2-y_2}. \qquad (12)$$

De la même manière que de (2), nous déduisons de cette équation (12) que tel ne peut être le cas que si $\mu'_{x_1}=0$ représentait la droite RA.

Dans son travail M. Ostwald part de l'idée suivante. Il considère

comme données les courbes de tension de vapeur des trois mélanges binaires et construit entr'elles la surface de tension. Il suppose que la forme de cette surface soit donnée a priori et s'en sert pour déduire les phénomènes qui se présentent pendant la distillation.

De mon côté je pars de la fonction ζ et j'en déduis les courbes de condensation et de vaporisation, d'où résulte enfin la surface des tensions de vapeur.

Dans mes études précédentes je n'ai jamais dessiné cette surface, et je me suis toujours contenté de représenter les projections de ses courbes d'intersection avec des plans horizontaux, c. à d. les courbes de vaporisation et de condensation.

Dans ce qui va suivre, je vais déduire et construire cette surface de tensions de vapeur d'une manière un peu plus précise, afin que l'on puisse bien se rendre compte en quoi elle diffère des surfaces que M. Ostwald considère comme données.

Dorénavant je donnerai le nom de surface de tension uniquement à la surface qui représente les tensions de vapeur des liquides et non les pressions des vapeurs.

Supposons donc qu'au-dessus du triangle de la fig. 3 la surface de tension ait été construite. Menons des plans parallèles au plan limite BC et déterminons la forme des courbes d'intersection.

Puisqu'il se présente un maximum de tension (ou un minimum, mais, puisque les considérations sont les mêmes pour un minimum que pour un maximum, je ne m'occuperai spécialement que de cette dernière éventualité) dans le plan limite CB, il faut qu'il en soit de même pour les courbes d'intersection avec des plans très voisins de CB. Si nous déplaçons ce plan tout en le laissant parallèle à lui-même, le point où la tension est maxima se déplace également.

Déterminons à présent le lieu géométrique des points où la pression est un maximum sur ces courbes d'intersection.

Nous avons trouvé antérieurement que:

$$[r_1(x_1-x_2)+s_1(y_1-y_2)]dx_1+[s_1(x_1-x_2)+t_1(y_1-y_2)]dy_1=V_{1\cdot 2}\,dp$$

est l'équation qui exprime la variation de pression dp accompagnant une variation de composition dx_1, dy_1 du liquide.

Comme nous considérons ici des liquides situés sur une droite parallèle à l'axe des x (côté CB), on a $dy_1=0$; il vient donc:

$$[r_1(x_1-x_2)+s_1(y_1-y_2)]dx_1=V_{1\cdot 2}\,dp,$$

et l'existence d'un maximum de pression exige que:

$$[r_1 (x_1 - x_2) + s_1 (y_1 - y_2) = 0. \tag{13}$$

Empruntons maintenant à (6) les valeurs de $r_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1{}^2}$ et $s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ et écrivons encore les relations:

$$x_2 - x_1 = x_1 \frac{(1 - x_1)(e^{\mu' x_1} - 1) - y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)}{1 + x_1 (e^{\mu' x_1} - 1) + y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)}$$

$$y_2 - y_1 = y_1 \frac{(1 - y_1)(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1 (e^{\mu' y_1} - 1)}{1 + x_1 (e^{\mu' y_1} - 1) - y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)}$$

que l'on peut déduire de (7) en annulant les expressions de μ'_{x_2} et μ'_{y_2}. Nous tirons ainsi de (13):

$$\left.\begin{array}{l}(e^{\mu' x_1} - 1)[1 + x_1 (1 - x_1) \mu''_{x_1} - x_1 y_1 \mu''_{x_1 y_1}] \\ \qquad + (e^{\mu' y_1} - 1)[y_1 (1 - y_1) \mu''_{x_1 y_1} - x_1 y_1 \mu''_{x_1}] = 0.\end{array}\right\} \tag{14}$$

Cette équation détermine le lieu géométrique des liquides dont la tension de vapeur est un maximum sur les sections considérées.

On voit aisément que (14) n'est pas l'équation d'une ligne droite, mais d'une courbe partant de R (fig. 3).

La raison pour laquelle cette courbe passe par R est facile à saisir. Le point R, en effet, est déterminé par les conditions $\mu'_{x_1} = 0$ et $y_1 = 0$. Or, $\mu_{x_1}' = 0$ donne $e^{\mu' x_1} - 1 = 0$ et de $y_1 = 0$ il résulte que le coefficient de $e^{\mu' y_1} - 1$ s'annulle.

En général la courbe ne passera pas par le point A. En ce point on a notamment $x_1 = 0$ et $y_1 = 1$. Si l'on substitue ces valeurs dans (14), le premier membre se réduit à $e^{\mu' x_1} - 1$, c. à d. une expression différente de zéro. Ce n'est que dans le cas où la courbe $Rb_1 b_1' S_1$ passerait par A qu'on aurait en ce point $e^{\mu' x_1} - 1 = 0$ et alors la courbe (14) passerait également par A.

On voit ainsi que la ligne représentative des liquides à tension de vapeur maxima est une courbe partant de R et aboutissant quelque part sur un des côtés CA ou BA.

S'il existait un liquide ternaire à tension de vapeur maxima, la courbe (14) devrait évidemment passer par le point qui le représente. Cela résulte du reste de l'équation de cette courbe, puisqu'en ce point

particulier on aurait $\mu'_{x_1} = 0$ et $\mu'_{y_1} = 0$, circonstances qui satisfont à l'équation (14).

La fig. 4 fait voir un triangle équilatéral, auquel je donne une situation différente de celle que je lui avais donnée jusqu'ici, pour me conformer aux figures de M. OSTWALD.

Dans cette fig. 4 les courbes pointillées représentent quelques-unes des courbes de vaporisation; plus elles se rapprochent du point R, plus la tension de vapeur correspondante est élevée; au contraire, la tension est d'autant plus basse que la courbe est plus rapprochée de A. Traçons maintenant quelques droites parallèles à BC. La droite passant par le point 1 touche la courbe de vaporisation passant par le même point. Si l'on suit cette droite à partir du point 1, en se dirigeant, soit vers le côté AC, soit vers le côté AB, on passe par des courbes de vaporisation relatives à des pressions plus basses. Parmi tous les liquides de la droite passant par le point 1, celui représenté par ce point même a donc la tension de vapeur la plus élevée. Il en est de même pour les liquides 2, 3 et 4. A la courbe de vaporisation passant par le point V j'ai donné une allure telle qu'elle est tangente, en ce point sur AB, à la droite VT parallèle à BC. La tension en V peut donc encore être considérée comme un maximum; de V vers T la tension de vapeur va en diminuant, puisqu'à partir de ce point V on coupe successivement des courbes de vaporisation relatives à des tensions de vapeur plus basses.

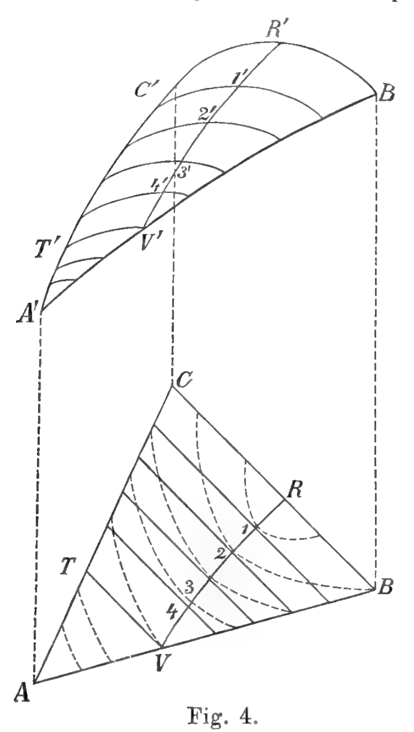


Fig. 4.

Si nous traçons encore des droites parallèles à BC dans la portion AVT du triangle, les liquides situés sur ces droites ne présentent plus de maximum de tension de vapeur. Si l'on se déplace suivant une de ces droites vers AT, la tension de vapeur va continuellement en décroissant.

Les compositions des liquides qui présentent le maximum de ten-

sion que nous venons de considérer sont donc déterminées par la courbe $R\,1234\,V$. Cette courbe est donc celle qui est représentée par l'équation (14).

Cette courbe vient d'être déterminée ici d'une autre façon que tantôt, savoir comme lieu géométrique des points où les tangentes aux courbes de vaporisation sont parallèles au côté BC. De cette manière on retrouve toutefois l'équation (14).

Nous avons notamment trouvé antérieurement comme équation différentielle d'une courbe de vaporisation:

$$[r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)]\,dx_1+[s_1(x_2-x_1)+t_1(y_2-y_1)]\,dy_1=0,$$

de sorte que la direction de la tangente est donnée par:

$$\frac{dy_1}{dx_1}=-\frac{r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)}{s_1(x_2-x_1)+t_1(y_2-y_1)}.$$

Or, cette tangente devant être parallèle à l'axe des X, on a

$$r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)=0,$$

et nous trouvons donc l'équation (13) d'où nous avons déduit (14).

Dans la fig. 4 j'ai dessiné au-dessus du triangle ABC la surface de tension $A'B'C'$.

Chaque point de cette surface nous fait connaître la tension de vapeur du liquide correspondant du triangle. La courbe $B'R'C'$, située dans le plan limite BC, doit donc présenter en R' un maximum de tension. Sur les deux courbes limites $B'V'A'$ et $C'T'A'$, situées dans les deux plans limites BA et CA, la pression doit donc diminuer dans la direction de A.

Si l'on mène par le point 1 du triangle un plan parallèle au plan limite BC, ce plan coupe la surface de tension suivant une courbe allant par le point 1'. Le point 1 étant la projection de ce point 1', la courbe d'intersection en question doit présenter un maximum au point 1'. Si l'on mène un pareil plan par le point 2 du triangle, on obtient une courbe d'intersection qui doit présenter un maximum en 2'.

Les mêmes considérations s'appliquent aux courbes passant par 3' et 4'.

Le plan mené par VT coupe la surface suivant la courbe $V'T'$; la

pression est maxima en V'; de V' à T' la pression diminue constamment.

Si l'on mène enfin quelques autres plans encore, plus rapprochés de A, on obtient des courbes d'intersection ne présentant plus de maximum.

La courbe $R'V'$ divise donc la surface de tension de vapeur en deux parties dont les propriétés sont toutes différentes. Si l'on considère un corps qui ne peut se mouvoir que parallèlement au plan limite BC, ce corps restera en repos en chaque point de $R'V'$. Si on le place sur la surface à la droite de cette courbe, il glissera vers la droite, c. à d. du côté de $B'V'$, et quand on le dépose à gauche il glissera du côté de $C'A'$. Si on place le corps en un point de la courbe $B'V'$, il restera sur cette courbe (du moins si l'on imagine que le plan limite AB soit prolongé au-dessus de $A'B'$), mais si on le place en un point de $A'V'$, il descendra vers $A'T'$.

Dans la fig. 4 je n'ai représenté qu'une des formes possibles de la surface de tension de vapeur. On voit qu'on peut déduire cette forme uniquement de l'allure des courbes de condensation, puisque ces courbes sont les projections des intersections de la surface de tension par des plans horizontaux.

Comparons maintenant cette surface avec celles que M. Ostwald considère comme données. Considérons à cet effet sa figure 223 (l. c.) où le triangle ABC et le point R sont situés de la même façon que dans ma fig. 4. La surface de tension y paraît courbée comme si ma courbe $R'V'$ passait par le point A', ou bien comme si $R'V'$ était situé dans le plan AR, ou bien encore comme si ma courbe RV du triangle (fig. 4) était la droite RA.

On peut dire la même chose de la fig 224 de M. Ostwald. Dans la fig. 225 M. Ostwald a admis en R un minimum de pression. Si l'on mène ici des plans parallèles au plan limite BC, il semble aussi que le lieu géométrique des points où la tension est un minimum soit une droite allant de R vers A, au lieu d'une courbe RV, comme cela devrait être à mon avis. La même remarque s'applique aux autres figures.

A la page 991 de son travail M. Ostwald dit: „Si nous étudions la surface (c. à d. la fig. 222) au moyen de notre corps d'épreuve, nous trouvons que la ligne RA la divise en deux portions telles que le corps ne peut pas passer de l'une à l'autre."

M. Ostwald admet donc que ma courbe RV passe par le point A: mais, comme d'après tout ce que je viens de dire, je ne puis me rallier

à cette supposition, il me semble que les conséquences qui en sont déduites doivent être considérées comme fautives.

Dans ce qui précède je n'ai fait que traiter un cas simple, notamment le cas où il n'y aurait qu'un seul mélange présentant un maximum ou minimum de tension de vapeur. Le lecteur pourra aisément étendre lui-même ces considérations à d'autres cas encore, et, s'il est d'accord avec ma manière de raisonner, déduire quelles sont les modifications que l'on doit faire subir aux conclusions de M. Ostwald.

Enfin une dernière remarque encore. M. Ostwald dit (p. 1012): „Par contre, M. Schreinemakers paraît ne pas avoir remarqué que dans le voisinage des côtés les génératrices doivent devenir asymptotiquement parallèles à ces côtés, car la fig. 19 (p. 145) présente des écarts à cette règle, tandis que les autres figures sont exactement dessinées à ce point de vue."

J'avoue que dans cette figure quelques génératrices ont été mal tracées. Heureusement, les écarts sont si grands que personne, j'espère, ne croira que je les ai tracées ainsi avec intention. Je regrette de ne pas m'en être aperçu lors de la correction.

Dans la figure incriminée j'ai donné à deux des génératrices une direction telle qu'un mélange ternaire, formé de trois composantes volatiles, pourrait être en équilibre avec une vapeur binaire! J'ai même dessiné une troisième génératrice de telle façon qu'un liquide pourrait être en équilibre stable avec une vapeur qui elle-même ne saurait exister à l'état stable.

M. Ostwald croirait-il réellement que telle était mon intention? Heureusement que les autres figures sont exactes sous ce rapport. Heureusement aussi que les conséquences que j'ai déduites de ces génératrices mal représentées sont exactes, tout comme si l'erreur de tracé n'avait pas existé.

D'ailleurs, à l'endroit où j'ai déduit l'allure des courbes de condensation et de vaporisation et de leurs génératrices (p. 104 et suivv.), j'ai nettement dit quelle devait être cette allure.

La direction des génératrices est déterminée par la valeur du rapport:

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1},$$

et j'ai déduit cette valeur dans le même travail.

Et puis à un autre endroit encore (p. 158 et suivv.) j'ai déduit une formule à l'aide de laquelle j'ai fait voir comment, de la position d'une génératrice, on peut passer à celle d'une génératrice très voisine.

Ceci suffira, j'espère, pour donner la conviction que les écarts présentés par la fig. 19 (l. c.) ne sont que des erreurs par inadvertance.

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

LA DIFFRACTION DES RAYONS DE RÖNTGEN.

RECHERCHES FAITES
AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE GRONINGUE

Directeur: le Prof. H. HAGA.

I.

Sur la détermination de la longueur d'onde des rayons X,

PAR

P. G. TIDDENS [1]).

Il y a quelque temps, M. L. Fomm a décrit [2]) une méthode pour déterminer la longueur d'onde des rayons de Röntgen. Sa manière d'opérer est la suivante: les rayons venant d'un tube de Hittorf tombent sur une fente large de 0,5 mm., puis sur une seconde fente dont l'ouverture varie de 0,1 à 2 mm., enfin sur une plaque photographique. L'image obtenue par M. Fomm était la reproduction géométrique de la deuxième fente, mais elle présentait des maxima et minima d'intensité lumineuse qu'il considérait comme des franges d'interférence.

J'ai repris ces expériences en me servant d'un tube focus. Dans les premières épreuves la première fente avait une largeur de 0,5 mm., la seconde une largeur de 0,14 mm. et la distance des deux fentes était de 200 mm., tandis que la plaque photographique était placée à des distances de la deuxième fente qui variaient de 200 à 500 mm. Dans tous les cas l'image présentait un minimum d'intensité au milieu, et de part et d'autre un maximum dont l'intensité diminuait vers les bords de

[1]) Traduit de *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, T. 5, pp. 408 et 444, 1897.

[2]) *Wied. Ann.*, 1896.

l'image. Dans ces premières expériences, comme dans les suivantes, il n'a pas été possible d'obtenir d'autres maxima que ces deux-là.

Afin de pénétrer plus avant dans la connaissance du phénomène, j'ai fait l'épreuve en deux parties. Dans la première partie les fentes étaient les mêmes que tantôt, mais l'une des moitiés de la plaque photographique était protégée par un écran de plomb contre l'action des rayons X; dans la seconde partie de l'expérience, la largeur de la deuxième fente fut portée à 9 mm. par l'écartement d'un de ses bords, l'autre restant en place, et la portion encore fraîche de la plaque fut exposée tandis que la portion déjà employée était recouverte par l'écran. De cette manière l'un des bords de l'image de la fente étroite se formait sur le prolongement d'un des bords de l'image fournie par la fente large; la première image laissait voir de nouveau le minimum d'intensité central avec les deux maxima latéraux; la seconde présentait un maximum près de chacun de ses bords, et ces maxima diminuaient graduellement d'intensité vers les bords; les images étaient d'ailleurs homogènes, du moins quand les fentes étaient convenablement placées par rapport au tube. Ce qui était surtout remarquable dans ces expériences c'est que, dans l'image fournie par la fente étroite, le maximum situé du côté où la fente s'élargissait dans la seconde partie de l'épreuve était placé dans le prolongement du maximum qui, pour la fente large, appartient au bord fixe, tandis que l'autre maximum fourni par la fente étroite n'avait plus son correspondant dans l'image de la large fente.

Ce phénomène devint encore plus net quand la largeur de la première fente fut abaissée de 0,5 à 0,28 mm.

Ce phénomène permet de conclure que ce sont les bords mêmes de la deuxième fente qui produisent les deux maxima, et ces deux maxima restent toujours à la même distance des bords. Si l'on vient à diminuer la largeur de la fente, l'image se resserre, les maxima se rapprochent l'un de l'autre, coïncident pour une certaine largeur de la fente et finissent par permuter leurs positions primitives. Dans ce dernier état, le maximum de gauche est fourni par le bord droit de la fente et inversement. Entre ces deux maxima on observe alors une raie de faible intensité. Quelle que soit la situation de la plaque sensible, l'image présente toujours les mêmes caractères, mais sa largeur totale varie.

On voit d'après ce qui précède que les maxima d'intensité lumineuse, observés par M. Fomm, suivent des lois tout autres que celles des maxima dus à la diffraction des rayons lumineux; la détermination d'une limite

supérieure de la longueur d'onde des rayons X, déduite par M. FOMM de l'existence d'un premier minimum, est donc illusoire.

L'effet d'une diminution graduelle de la largeur de la fente peut s'observer sur une seule et même épreuve, en faisant usage d'une fente en forme de coin. Les résultats obtenus avec une pareille fente sont d'accord avec les observations antérieures; on observe en effet une intersection des maxima et l'on constate encore leur existence au-delà de ce point d'intersection.

Dans ces expériences l'origine des deux maxima est donc bien la question la plus intéressante. Nous venons de voir qu'ils sont formés par les bords, mais la forme de ces bords est sans influence. En plaçant au milieu de la large fente, formée par des plaques de cuivre épaisses de 3 mm., soit une tige métallique cylindrique, soit une lame rectangulaire de platine de 0,15 mm. d'épaisseur seulement, les bords des nouvelles fentes ainsi obtenues produisaient les mêmes phénomènes. Cela prouve immédiatement que les maxima ne provenaient pas d'une réflexion des rayons sur les bords de la fente.

M. SAGNAC [1]) croit pouvoir expliquer les maxima observés par M. FOMM par l'inégalité d'intensité de la source des rayons X. Si cette source présentait en certains endroits des maxima d'intensité, on devrait en effet observer des maxima d'intensité dans l'image; la largeur de ces maxima devrait toutefois augmenter par l'élargissement de la fente, et tel n'est pas le cas. La source des rayons fut d'ailleurs reproduite dans ce but, en grandeur naturelle, en plaçant entre la plaque sensible et la source, et à égale distance des deux, un écran de platine à très petite ouverture; l'image ainsi obtenue était à peu près circulaire, d'un diamètre de 2 mm. environ, et d'intensité homogène.

L'explication donnée par M. SAGNAC ne s'applique donc pas aux phénomènes en question, mais la véritable explication je ne l'ai pas trouvée.

Les expériences précédentes prouvent donc clairement que M. FOMM n'a pas observé, pour les rayons X, les phénomènes ordinaires de la diffraction de FRESNEL. Or, si ces rayons consistent en un véritable mouvement ondulatoire, ils doivent présenter les phénomènes ordinaires de diffraction.

Si l'on part de l'image obtenue par diffraction de la lumière ordinaire à travers deux fentes parallèles, p. ex. un seul minimum entre deux

[1]) *Comptes Rendus*, nov. 1896.

maxima, il doit être possible de modifier les conditions de l'expérience de manière à produire la même image avec les rayons X.

On connaît la méthode, déduite par CORNU [1]) des formules de FRESNEL, pour construire l'image qui se forme quand des rayons lumineux, issus d'une source linéaire, traversent une fente. CORNU fait notamment usage d'une figure en forme de spirale, dont la construction est basée sur les formules de FRESNEL. A un endroit P sur l'écran correspond sur la spirale un point P' tel, que l'arc de spirale compris entre P' et l'origine est

$$v = p\sqrt{\frac{2r}{(r+d)\,d\lambda}},$$

p étant la distance du point P au centre de l'image, r la distance de la source à la fente et d la distance de la fente à l'écran, enfin λ la longueur d'onde. Pour trouver maintenant l'intensité en P il porte sur la spirale, de part et d'autre du point P', une longueur égale à

$$v_1 = \sqrt{\frac{2\,(d+r)}{r\,d\lambda}\,a^2},$$

$2a$ étant la largeur de la fente, et obtient ainsi deux points Q et Q' dont la droite de jonction représente la racine carrée de l'intensité lumineuse en P.

En faisant usage de cette construction, il est aisé de voir comment on doit faire varier la distance des deux fentes, la distance de la deuxième fente à l'écran et la largeur de cette dernière fente, si l'on veut obtenir la même image avec une lumière d'une autre longueur d'onde. La figure en spirale se rapporte en effet à toute espèce de longueur d'onde. Supposons donc que l'on parte d'une longueur d'onde λ et que l'on veuille obtenir une image identique avec une lumière de longueur d'onde $\frac{\lambda}{n}$. Il faut évidemment que p soit le même dans les deux cas, et l'arc v doit aussi être le même. Nous aurons, en affectant d'accents les grandeurs relatives à la deuxième expérience:

$$\frac{r}{(r+d)\,d\,n\lambda} = \frac{r'}{(r'+d')\,d'\lambda'};$$

tandis que l'égalité d'intensité exige:

[1]) *Journ. de Phys.*, 1874.

$$\frac{(d+r)\,a'^2\,y^2}{r\,d\,n\,\lambda'} = \frac{(d'+r')\,a'^2}{r'\,d'\,\lambda'},$$

si la fente est, dans la deuxième expérience, y fois plus étroite que dans la première.

Bien que ces deux équations contiennent trois quantités que nous pouvons faire varier à loisir, je dois cependant faire remarquer que ces formules se rapportent à une source linéaire et qu'une source n'est jamais réellement linéaire; une fente a toujours une certaine largeur et chaque ligne dans la fente produit sa propre image de diffraction. Il est vrai que, si la première fente est très étroite et si le rapport $\frac{r}{d}$ a une assez grande valeur, l'influence perturbatrice de cette dimension de la fente est peu considérable; il en serait toutefois autrement si d était grand par rapport à r, c. à d. si la deuxième fente donnait une image agrandie de la première; il est clair que dans ce dernier cas la construction en question ne serait plus applicable.

Nous introduisons donc la condition restrictive que le rapport des distances r et d soit le même avant et après la modification des conditions de l'expérience, ce qui réduit à deux le nombre des inconnues, dont les valeurs sont maintenant déterminées par les deux équations précédentes.

Pour faire servir les remarques précédentes à la détermination de la longueur d'onde des rayons X, l'image de diffraction dont nous venons de parler, un minimum limité par deux maxima, a été obtenue avec la lumière d'une lampe au zircone dans les circonstances suivantes: largeur de la première fente 0,14 mm., $r = d = 100$ mm., $2a = 0{,}42$ mm. En faisant $r = d$ on introduit cette simplication que, d'après la 2e équation, la largeur de la deuxième fente ne doit pas changer quand on modifie r et d, puisque $y = 1$ pour $r = d$ et que $n = \frac{r'}{r} = \frac{d'}{d}$.

Si n était égal à l'unité, la lumière X devrait donner dans les mêmes circonstances la même image que la lumière ordinaire; mais tel n'était pas le cas. Les images obtenues avec $n = 4$ et $n = 15$ ne répondaient pas non plus à celle fournie par la lumière ordinaire. La deuxième ($n = 15$) présentait il est vrai un minimum au centre, mais ce minimum n'était pas limité aussi nettement que dans l'image ordinaire et l'augmentation d'intensité était plus graduelle. La première image ($n = 4$)

avait partout la même intensité, sauf qu'elle était bornée par deux raies bien nettes et moins lumineuses. Le caractère de la deuxième image se rapproche donc le plus de celui de l'image à la lumière ordinaire, de sorte que $n = 15$ est certainement plus rapproché de la réalité que $n = 4$.

Le manque d'homogénéité des rayons X constitue cependant un obstacle à l'identité parfaite des images de diffraction. Comme dans l'image fournie par la lumière ordinaire le minimum était très net, non seulement pour la lumière rouge mais même pour les rayons plus réfringents qui décomposent le bromure d'argent, on voit qu'une homogénéité parfaite des rayons X n'est pas de rigueur. Il sera néanmoins toujours avantageux de faire en sorte que pendant l'expérience le tube de Röntgen reste autant que possible dans le même état.

II.

Sur l'influence d'une largeur notable de la fente qui sert de source dans les expériences sur la diffraction,

par

C. H. WIND [1]).

---

1. Soient A une fente éclairée, servant de source lumineuse, σ sa largeur, B une fente de diffraction de largeur s et S un écran d'observation; nous supposons que ces trois objets soient centrés sur un même axe, dont la portion entre A et B est a, la portion entre B et S étant b. Nous nous proposons de déterminer l'image de diffraction qui se projette sur S, pour des valeurs déterminées de a, b, σ et s, λ étant la longueur d'onde de la lumière employée.

La solution de cette question, pour ce qui regarde la manière dont l'image dépend de a, b, s et λ, est connue. Quant à l'influence d'une valeur finie de σ, à ma connaissance on a seulement fait remarquer que le phénomène perd sa netteté à mesure que σ augmente, et disparaît bientôt.

Bien que le caractère général de cette influence soit rendu par là, il m'a paru intéressant de considérer cette influence plus en détail.

---

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, 21 avril et 26 juin 1897.

2. J'ai été conduit aux considérations suivantes par les résultats des expériences que M. TIDDENS (Chap. I) a entreprises dans les conditions du problème, mais en se servant d'une source de rayons X au lieu d'une source lumineuse, l'écran étant une plaque sensible qui, développée après une longue exposition, donnait la représentation du phénomène.

Ces expériences de M. TIDDENS, semblables à celles de M. FOMM et d'autres expérimentateurs, ont mis hors de doute que les phénomènes observés par ces derniers n'étaient pas des phénomènes de diffraction ordinaires, comme ceux que l'on étudie théoriquement et que l'on observe réellement avec une fente très étroite dans le cas de la lumière ordinaire; elles ont donc prouvé que M. FOMM et les autres expérimentateurs n'avaient pas le droit de se servir des formules ordinaires pour déduire des images observées, considérées comme images de FRESNEL, une évaluation de la longueur d'onde des rayons X.

Sur les épreuves négatives obtenues par M. TIDDENS, l'image de la fente consistait le plus souvent en une bande obscure assez nettement délimitée, dans laquelle on observait, à une distance d vers l'intérieur, une raie plus obscure, plus ou moins nette. Le fait que cette distance se montre indépendante de la largeur s de la fente B, et augmente par élargissement de la fente A, m'a suggéré l'idée que nous avons peut-être affaire au phénomène de diffraction de FRESNEL, troublé toutefois par l'élargissement de la fente éclairante. C'est ce qui m'a engagé à examiner en premier lieu en quoi ce trouble devrait consister.

3. Après avoir trouvé par un raisonnement superficiel, que je communiquerai tantôt dans une forme plus complète, qu'une image de diffraction de FRESNEL, troublée par l'influence en question (une image „secondaire") et produite par une lumière ordinaire, doit en effet présenter le caractère des radiographies obtenues par M. TIDDENS, je me suis aisément convaincu de l'exactitude de cette conclusion par l'expérience. Si l'on donne p. ex. aux paramètres les valeurs suivantes: $a =$ 70 cm., $b = 300$ cm., $\sigma = 0{,}4$ cm., $s = 0{,}1^5$ à 0,7 cm., en éclairant la fente A par une lampe au zircone, dont le foyer est p. ex. à 5 cm. en avant de la fente, on obtient une image en tous points analogue à celles obtenues par M. TIDDENS. Les dimensions que je communique ici peuvent d'ailleurs varier entre des limites très larges, sans que le caractère de l'image secondaire soit modifié.

Ce résultat plaide énergiquement en faveur de la conception des

rayons X, comme consistant en ondulations, et indique en théorie une voie à suivre pour arriver à la détermination de leur longueur d'onde.

4. Voyons maintenant quelle sera l'influence de la largeur σ de la fente.

Nous admettrons que l'image par diffraction peut être considérée comme résultant d'une simple superposition d'une infinité d'images infiniment faibles, produites séparément par les éléments d'épaisseur $d\xi$, dans lesquels la fente A peut être décomposée.

Soit x la distance d'un point de l'écran S à la ligne centrale(c. à d. la droite parallèle aux deux fentes et passant par l'axe de l'appareil) et représentons par $f(x)\,d\xi$ l'intensité d'éclairement en ce point, produite par un seul élément de largeur $d\xi$ et se trouvant au milieu de la fente A; à la courbe $y = f(x)$ nous donnerons le nom de *courbe primaire de diffraction* (C). Un élément $d\xi$ de la fente A, placé à la distance ξ de l'axe, produit au point considéré une intensité $f\,(x - \frac{b}{a}\,\xi)\,d\xi$. L'éclairement produit par la fente A toute entière est donc représenté par

$$I_x = \int_{-\frac{1}{2}\sigma}^{+\frac{1}{2}\sigma} f(x - \frac{b}{a})\,d\xi = \xi\frac{a}{b}\int_{x-\frac{b}{2a}\sigma}^{x+\frac{b}{2a}\sigma} f(x)dx. \qquad (1)$$

Si nous posons maintenant

$$\frac{b}{a}\,I_x = F\,(x + \frac{b}{2a}\,\sigma) - F\,(x - \frac{b}{a}\,\sigma) = \Phi(x), \qquad (2)$$

de sorte que

$$f(x) = \frac{d\,F(x)}{dx}, \qquad (3)$$

la distribution d'intensité dans l'image par diffraction (secondaire) sera complètement déterminée par la forme de la fonction $\Phi(x)$. Or la représentation graphique de cette fonction est très facile, du moment que l'on connaît la courbe primaire C.

5. Déplaçons la courbe C sur une distance $\frac{b}{2a}\,\sigma$, une fois dans la direction des abscisses négatives, une fois dans la direction des abscisses

positives; nous obtenons ainsi deux courbes, représentant respectivement les fonctions $f\left(x + \frac{b}{2a}\sigma\right)$ et $f\left(x - \frac{b}{2a}\sigma\right)$. La courbe obtenue par le premier déplacement ($\alpha\beta T'_+ \gamma T''_+ \zeta\varepsilon$, fig. 1), nous la nommerons C_+, l'autre, ($\alpha\eta T'_- \gamma T''_- \delta\varepsilon$), nous la nommerons C_-.

Supposons que l'on ait construit les deux courbes C_+ et C_-; la fonction $\Phi(x)$ est proportionnelle à cette partie de la surface, enfermée par les deux courbes C_+ et C_-, qui est placée à la gauche de l'ordonnée appartenant à l'abscisse x; toutes les parties de la surface en question, pour lesquelles la limite C_+ est plus rapprochée de l'axe X que la limite C_-, étant considérées comme négatives.

Les points d'intersection des deux courbes C_+ et C_- nous donnent

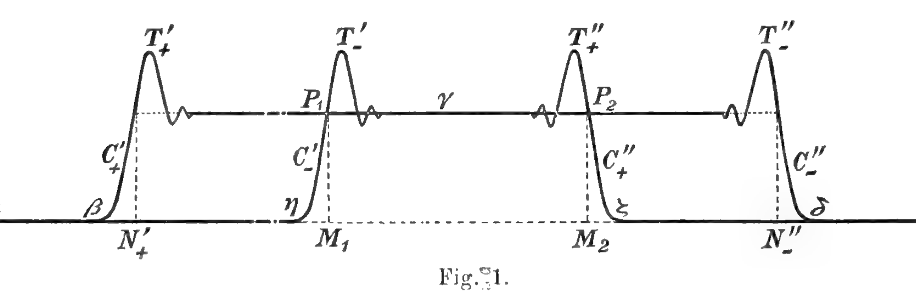


Fig. 1.

immédiatement les situations des maxima et minima dans l'image de diffraction secondaire.

6. Aussi longtemps que la fente s n'est pas toute petite, la courbe de diffraction primaire C présente sa hauteur maximum pour deux valeurs de x, un peu plus rapprochées du centre que celles qui correspondent aux limites géométriques de l'ombre. Il y a deux parties de la courbe C_+ (ou C_-) qui sont situées à l'extérieur de ces maxima, une branche ascendante, que nous représenterons par C'_+ (ou C'_-), et une branche descendante que nous appellerons C''_+ (ou C''_-). Les sommets de C_+ et C_- seront désignés respectivement par T'_+ (ou T'_-) et T''_+ (ou T''_-), ainsi qu'on le voit dans la figure schématique fig. 1.

Il est clair maintenant que toute image secondaire doit présenter deux maxima, qui correspondent respectivement à l'abscisse d'un des points de C'_- et à celle d'un des points de C''_+, savoir du point d'intersection P_1 (existant dans tous les cas) des courbes C'_- et C_+ et du point d'intersection P_2 de C''_+ et C_-. La distance d de ces maxima aux bords

de l'image dépend en premier lieu de la grandeur du déplacement de C_+ et C_-, c. à. d. de $\frac{b}{a}\sigma$. Elle reste la même, du moins aussi longtemps que la forme de la figure de diffraction primaire ne change pas de caractère et que le point d'intersection P_1 conserve la même ordonnée.

7. *Premier cas.* Admettons une fois pour toutes une certaine largeur de fente σ, assez grande, et aussi une grande largeur pour la fente s; alors l'image par diffraction secondaire présentera deux maxima à une distance $\frac{b}{a}\sigma$ à l'intérieur des bords, c. à d. des points N'_+ et N'_- (voir fig. 1). Entre ces deux maxima l'éclairement sera à peu près constant (les maxima et minima intermédiaires ne seront du moins que peu importants), en dehors d'eux il s'abaissera lentement jusqu'à l'obscurité complète. Par une diminution de la largeur s de la fente, l'image secondaire ne subit au commencement que cette modification, que la partie uniformément éclairée entre les maxima diminue $\frac{a+b}{a}$ fois aussi vite en largeur que la fente s même. Quant à la distance des maxima aux bords les plus rapprochés, elle ne change pas.

Si nous représentons par Δ la distance mutuelle des maxima, $\Delta + \frac{b}{a}\sigma$ est la distance des points N' et N'' dans l'image par diffraction primaire, où ces deux points ont une signification facile à définir. L'ombre géométrique „primaire" de la fente B a une largeur $\frac{a+b}{a}s$, de sorte que, si l'on pose

$$\frac{a+b}{a}s - \Delta - \frac{b}{a}\sigma = 2\delta,$$

δ est, dans l'image primaire, la distance des points N' et N'' aux limites géométriques de l'ombre. A l'aide des valeurs connues des intégrales de FRESNEL, ou p. ex. par l'application des spirales employées par CORNU pour l'étude des phénomènes de diffraction, on peut aisément déduire de δ la longueur d'onde λ.

Si l'on continue à resserrer la fente B, l'image secondaire se modifiera d'une façon qui dépend de la valeur de σ. La méthode précédente

pour trouver les maxima nous apprend que, pour des valeurs suffisamment grandes de σ, il se développera, entre les deux premiers maxima, dont la distance au bord le plus rapproché ne change *pas notablement* et qui coïncideront à un certain moment, peu avant cette coïncidence un minimum nettement prononcé, qui s'affaiblira lentement ensuite pour disparaître au moment de la fusion des deux maxima. Au moment de cette fusion, qui aura lieu lorsque les courbes C_+ et C_- se touchent par trois points aux sommets T''_+ et T'_-, le maximum sera très large; il s'étendra presque sans dégradation entre deux limites dont les distances aux points N' et N'' seront identiques aux distances considérées plus haut; au moment du contact les courbes C_+ et C_- coïncideront presque complètement sur une assez grande étendue dans le voisinage du point de contact triple, ainsi que la fig. 1 le fait clairement prévoir. Par un rétrécissement ultérieur de la fente B, le maximum restera au milieu de l'image; il s'amincira d'abord en ressortant davantage, mais bientôt il s'élargira de nouveau pour donner enfin naissance à une région moyenne à éclairement uniforme. Ce sont maintenant les limites de cette région uniforme qui seront situées à la distance $\frac{b}{a}\sigma$ des points N. Quand la largeur de la fente s devient si petite que l'image primaire change de caractère, il se produit de nouvelles complications.

Nous devons ajouter enfin que le cas que nous traitons ici suppose une largeur de fente σ tellement grande que les maxima dans l'image secondaire ne pourraient être que fort peu apparents du commencement jusqu'à la fin. Ces maxima viendraient plus en évidence si nous prenions une largeur σ moindre.

8. *Second cas.* Sans la rendre excessivement petite, nous prenons la largeur σ assez petite pour que, par un rétrécissement continuel de la fente B, la coïncidence des maxima dans l'image secondaire n'ait pas lieu avant que l'image primaire, donc aussi les courbes C_+ et C_-, aient déjà changé plus ou moins de caractère, e. a. par l'apparition de minima et de maxima (maxima intérieurs) sensibles entre les maxima principaux.

Dans ce cas, malgré ces changements de forme de la courbe C, les points d'intersection P_1 et P_2 sur les branches C'_- et C''_+ ne se déplaceront que fort peu avant la coïncidence, de sorte que les maxima de l'image secondaire resteront encore, à très peu près, à la même distance du bord. La fusion des maxima doit s'opérer d'une manière analogue à

celle du premier cas. Ici encore la fusion des deux maxima doit d'abord être suivie d'un accroissement de netteté du maximum; mais, en même temps que les maxima intérieurs deviennent plus intenses, il se formera aussi, dans l'image primaire, des minima et des maxima en dehors de la limite de l'ombre géométrique. Cela doit avoir pour conséquence, comme on peut s'en rendre aisément compte, que par une diminution ultérieure de s le maximum provenant de la fusion se sépare de nouveau en deux maxima séparés par un minimum. Chaque maximum reprendra *à peu près* son ancienne distance $\frac{b}{a}\sigma$ de la limite la plus éloignée de l'ombre géométrique („secondaire''), puisque les points d'intersection P_1 et P_2 resteront situés entre le maximum principal (le sommet T) et le premier minimum extérieur sur les branches C'_- et C''_+. Le minimum intermédiaire, qui se forme assez rapidement, s'élargira mais perdra en même temps sa netteté, après quoi il doit disparaîtra à peu près complètement.

Fig. 2.

Fig. 3.

9. Si nous considérons maintenant une largeur de la fente A correspondant au deuxième cas, et si nous supposons que la fente B n'a pas partout la même largeur, mais que les deux lèvres forment entr'elles un certain angle, de manière à former une ouverture large d'un côté et très étroite de l'autre, l'image par diffraction doit offrir immédiatement au premier coup d'œil une représentation de toutes les modifications qu'un resserrement graduel de la fente ferait successivement subir à l'image.

Or, dans ces conditions, on doit observer dans l'image deux maxima, parallèles aux bords, qui vont en se rapprochant, se croisent quelque part et se prolongent même au-delà du point de croisement. Ce sera donc un phénomène tout à fait analogue à celui qui a été observé avec des rayons X; de sorte qu'il semble nous offrir l'explications des raies sombres qui se présentent dans les radiographies de MM. Fomm, Tiddens et d'autres.

Ce qui précède rendant désirable d'essayer de reproduire avec la lumière ordinaire les images par diffraction secondaires dont il vient d'être question, j'ai entrepris dans ce but des expériences parfaitement réussies de sorte qu'à la lumière blanche j'ai pu observer sur un écran et même photographier des images qui présentaient complètement les mêmes caractères que ces radiographies.

La fig. 2 est une représentation schématique de l'image que l'on observe, aussi bien à la lumière ordinaire qu'avec les rayons X, au moyen d'une fente en forme de coin; la fig. 3 se rapporte à une fente composée d'une portion large et d'une portion étroite.

10. La théorie que je viens d'esquisser contient encore, à ce qu'il me semble, une seule difficulté. On en déduirait que le minimum qui, par un rétrécissement continuel de la fente *B*, surgit dans l'image secondaire entre les deux maxima après leur croisement, devrait finir par s'affaiblir (voyez plus haut) et se transformer peut-être en plusieurs maxima et minima peu prononcés, pour disparaître enfin complètement; d'après cela les maxima seraient après leur croisement assez nettement tranchés vers l'extérieur, mais passeraient presque insensiblement l'un dans l'autre vers l'espace intermédiaire. Il est vrai que cela s'observe souvent, mais en répétant les expériences j'ai constaté qu'il y a des cas où les maxima restent *nets des deux côtés* jusqu'à la fin. Je considère comme très important d'avoir constaté qu'à ce point de vue la lumière ordinaire se comporte tout à fait de la même manière que les rayons X, ce qui fait qu'on ne peut pas en tirer un argument contre la parfaite analogie entre les deux; tout au contraire, par ce fait encore l'idée que les rayons X aussi seraient un mouvement ondulatoire est rendue plus plausible. Bien qu'il ne me paraisse pas tout à fait impossible que par un développement plus précis de l'idée que je viens d'indiquer le dernier phénomène puisse être bien expliqué, il semble qu'on doive introduire dans la théorie un nouvel élément pour la mettre d'accord avec ce fait.

11. Il n'est peut-être pas superflu de faire remarquer qu'on ne doit pas s'attendre à ce qu'un manque d'homogénéité des rayons lumineux ou des rayons X modifie le caractère de l'image secondaire. En effet, la courbe de diffraction primaire conservera son caractère général aussi longtemps que la fente de diffraction n'est pas rendue trop étroite. Les maxima

dans l'image secondaire se manifesteront donc tout aussi bien que par un rayonnement homogène; et si la fente *A* est suffisamment large, on constatera également la fusion et le croisement apparent des maxima. Il n'est toutefois pas impossible qu'un manque d'homogénéité puisse avoir une influence sur le développement du minimum entre les maxima, après leur croisement. Mais, comme dans ce qui précède nous n'avons pas encore expliqué toutes les circonstances de ce minimum, il n'est pas possible d'établir en ce moment en quoi consisterait cette influence. Pour ce qui regarde la méthode de détermination de longueur d'onde, dont nous avons donné le principe, elle resterait applicable; mais il est évident que dans ces circonstances on n'arriverait qu'à une valeur moyenne.

12. La règle que je viens de développer, pour trouver l'influence de la largeur de la source dans un phénomène de diffraction, s'applique parfaitement à l'image qui se forme avec une fente assez large comme source lumineuse, quand on prend comme objet diffringent un écran rectangulaire étroit, dont la plus grande dimension est parallèle à la fente.

La portion de la courbe de diffraction primaire qui nous intéresse par-

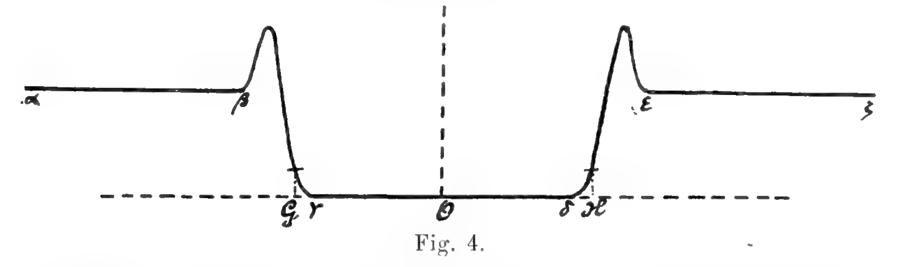


Fig. 4.

ticulièrement peut être représentée schématiquement par la fig. 4, dans laquelle *G* et *H* sont les limites de l'ombre géométrique de l'écran. Dans les portions $\alpha\beta$ et $\varepsilon\zeta$ nous aurions dû figurer, il est vrai, une série de maxima et minima croissant en importance vers le milieu de la figure, et dans la portion $\gamma\delta$ une série de maxima et minima peu prononcés; mais tous ces maxima et minima n'ont qu'une importance secondaire au point de vue du caractère général de l'image secondaire qui se forme, surtout quand cette image est obtenue par une lumière où existent des rayons de diverses longueurs d'onde. Ils peuvent néanmoins jouer souvent un certain rôle, de sorte que nous y reviendrons dans la suite.

Nous allons maintenant distinguer deux cas.

Cas a. Quand l'écran n'est pas très mince la figure construite d'après le modèle de la fig. 1, qui fait connaître l'intensité de l'image secondaire, présente le caractère de la fig. 5.

Si nous examinons de quelle manière variera de point en point l'intensité de l'image par diffraction, quand on se dirige du milieu O vers la droite, nous remarquons en premier lieu qu'il n'y aura pas d'action au centre même; on le reconnaîtra aisément en achevant la figure vers la gauche jusqu'où les deux courbes de diffraction déplacées (voir § 5) ont l'ordonnée constamment nulle.

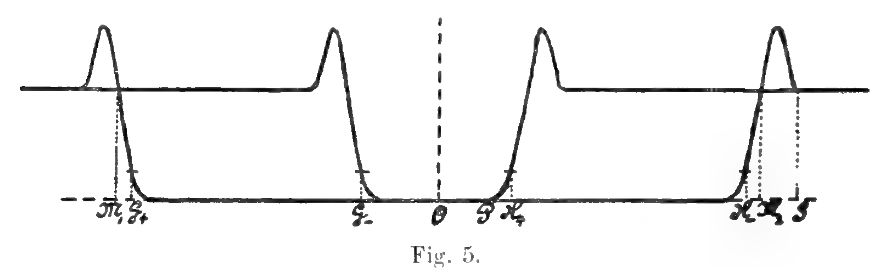


Fig. 5.

D'après la fig. 5 il y aura donc absence complète d'action depuis O jusqu'à P; de P à M_2 — c. à d. sur une portion qui s'étend un peu plus loin que la „pénombre géométrique" $H_+ H_-$, aussi bien vers l'intérieur que vers l'extérieur, — l'intensité augmentera pour atteindre un maximum en M_2; à partir de là l'intensité diminuera de nouveau jusqu'en S et conservera au-delà une valeur constante.

Cas b. Si l'écran de diffraction est si mince qu'il n'existe plus d'„ombre absolue géométrique", la figure qui représente l'intensité de l'image prend le caractère de la fig. 6.

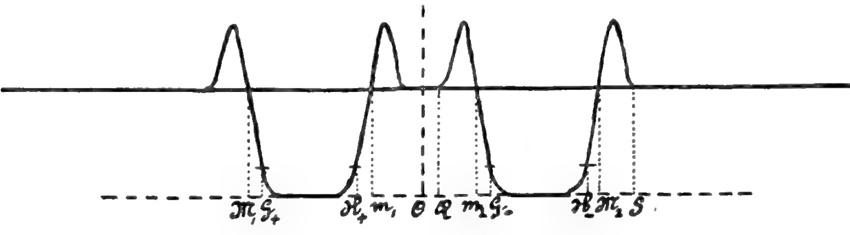


Fig. 6.

D'après cette figure l'image secondaire conservera la même intensité depuis le milieu O jusqu'au point Q; cette intensité ne sera pas nulle,

comme on peut s'en convaincre en achevant la figure de la manière indiquée à propos du cas *a*. De Q à m_2 l'intensité s'abaissera et atteindra un minimum en m_2, après quoi elle augmentera de nouveau jusqu'en M_2, où elle deviendra un maximum; puis elle diminuera encore une fois jusqu'en S et restera dorénavant constante.

Nous aurons donc essentiellement ceci: dans le cas *a* une ombre absolue avec deux pénombres, séparées de la région d'éclairement normal par des maxima d'intensité; dans le cas *b* une portion moyenne d'intensité uniforme, limitée par deux minima qui bordent chacun une région où l'intensité va en augmentant; ces régions sont séparées par un maximum du champ où l'intensité est normale. Les maxima et minima dont il est question ici, nous les qualifierons de *maxima* et *minima principaux*.

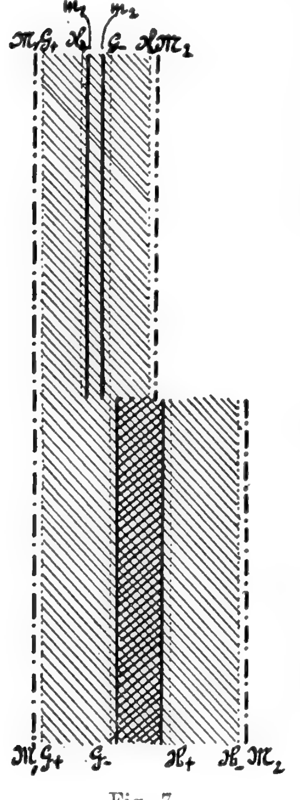


Fig. 7.

Le cas *a* se présente lorsque $\sigma\,(a+b)$ n'est pas beaucoup plus petit que sb (s étant la largeur de l'écran diffringent; le cas *b* quand $\sigma\,(a+b)$ est notablement plus grand que sb (voir § 1). Nous ne nous occuperons pas des cas de transition, qui peuvent d'ailleurs être traités tout aussi aisément.

La fig. 7 représente schématiquement l'image que l'on doit observer quand l'écran diffringent se compose d'une portion large et d'une portion étroite, de sorte que les cas *a* et *b* sont réalisés en même temps.

Les fluctuations d'intensité dans les régions $\alpha\beta$ et $\varepsilon\xi$ de la courbe primaire (fig. 4), que nous avons négligées jusqu'ici, donnent naissance à des maxima et minima moins évidents, en dehors des maxima principaux M_1 et M_2; les fluctuations d'intensité dans la portion $\gamma\delta$ peuvent produire, dans le cas *a*, des maxima très faibles aux bords de l'ombre absolue, et dans le cas *b* plusieurs autres minima entre les minima principaux m_1 et m_2. Dans le cas d'un écran diffringent très étroit les dernières fluctuations peuvent même occasionner un déplacement sensible des minima principaux m_1 et m_2;

si l'on ne tenait pas compte de ce déplacement on arriverait à évaluer inexactement non l'ordre de grandeur mais la valeur de la longueur d'onde. Il n'y aurait d'ailleurs aucune difficulté à tenir compte de ces influences.

13. Les phénomènes décrits ici comme *images par diffraction secondaires* sont apparemment les mêmes que ceux dont il est question à la fin d'un travail de M. SAGNAC [1]), publié *Journ. de Phys.*, 6, 169, 1897, et auxquels le même auteur avait déjà fait allusion dans un travail précédent (*Comptes Rendus*, 122, 880, 1896). Il est d'opinion que les ombres observées par M. FOMM et d'autres expérimentateurs ne peuvent pas être classées parmi les phénomènes de diffraction, et nous met en garde contre l'erreur de considérer comme des franges de diffraction les bandes sombres et lumineuses qui se présentent dans ces circonstances; il n'en donne pourtant pas une explication satisfaisante.

Il paraît que ces ombres radiographiques de FOMM tombent dans la rubrique des phénomènes traités aux §§ 7 et 8 ci-devant; cependant personne n'a encore essayé, à ma connaissance, de faire usage, pour la mesure de la longueur d'onde des rayons X, d'images radiographiques du genre de celles décrites au § 12. L'opinion de M. SAGNAC au sujet des bandes en question est justifiée en ce sens que ce ne sont certainement pas des franges de diffraction *ordinaires*; mais je crois avoir suffisamment prouvé dans ce qui précède, et la suite le confirmera encore, qu'on peut donner des phénomènes considérés une explication, qualitative au moins, en les regardant comme des phénomènes de diffraction, dans un sens plus large de ce mot.

14. Il est aisé de projeter, au moyen de lumière ordinaire, des images secondaires qui font admirablement ressortir les détails décrits au § 12. En outre les rayons diffractés peuvent être reçus sur des plaques sensibles et les épreuves ainsi obtenus peuvent être soumises à des mesures. Il est vrai que la méthode ne permet pas des mesures exactes, même pour la lumière ordinaire; pourtant elle nous donne le moyen de faire des estimations de la longueur d'onde. Les mesures effectuées sur quatre

[1]) C'est précisément une remarque de M. SAGNAC qui m'a engagé à appliquer la règle au cas du § 12.

épreuves différentes, obtenues par cette méthode avec une source lumineuse ordinaire et soumises au calcul d'après la théorie du § 12, peuvent servir d'exemple. Elles m'ont fourni pour la longueur d'onde de la lumière photographiée des valeurs comprises entre 380 et 600 $\mu\mu$, c. à d. des valeurs qui peuvent être considérées comme très satisfaisantes, eu égard à la remarque à la fin du § 12. D'autre part, des mesures faites sur une image sensiblement primaire, obtenue dans des conditions analogues, mais à l'aide d'une fente excessivement étroite, firent évaluer la longueur d'onde à 520—440 $\mu\mu$.

15. Pour ce qui regarde les images de diffraction secondaires produites par les rayons X, j'ai pu obtenir, au moyen de ces rayons et dans des conditions déterminées d'avance, les images décrites au § 12, présentant les deux maxima et minima principaux. Bien que les épreuves, obtenues avec ces rayons, n'aient pas encore conduit à une détermination de λ pour les rayons X, on peut en conclure cependant, et les expériences faites par M. Haga et moi (voir Chap. V) le confirment, que la longueur d'onde de ces rayons doit être certainement un grand nombre de fois plus petite que celle de la lumière; il n'est donc pas impossible qu'en poursuivant cette étude on arrive au résultat obtenu par M. Gouy: $\lambda < 5\ \mu\mu$ (*Journ. de Physique*, 5, 343, 1896).

En attendant, ces mêmes épreuves nous confirment encore dans notre opinion que les rayons X consistent en ondulations, puisque les phénomènes observés répondent, du moins qualitativement, aux prévisions tirées de la théorie que je viens de donner et qui a pour point de départ celle de la diffraction et donc des ondulations.

16. Enfin, je dois encore revenir sur la difficulté, dont j'ai parlé au § 10, et que je n'étais pas encore parvenu à élucider.

J'ai fait diverses expériences pour tâcher de découvrir la cause des deux maxima dans le cas d'une fente „étroite" comme ouverture diffringente. Ces expériences m'ont appris en premier lieu que l'apparition de ces maxima ne dépend pas directement de ce que j'ai appelé les maxima extérieurs dans l'image de diffraction primaire (voyez la fin du § 8); je les ai notamment obtenus aussi (à la lumière ordinaire) dans des conditions où certainement ces maxima ne pouvaient avoir eu d'influence appréciable.

On peut cependant objecter à ma théorie que l'hypothèse relative à

la superposition des effets des éléments adjacents de la fente lumineuse (voir le commencement du § 4) est permise, il est vrai, quand la fente lumineuse est elle-même la source lumineuse, mais ne l'est plus entièrement quand elle est elle-même éclairée par une lampe placée en arrière. Si l'on veut tenir compte de cette nouvelle circonstance, la théorie devient beaucoup moins simple puisque, pour la rendre complète, il faut commencer par examiner quel est le phénomène de diffraction qui s'observe quand une fente, dont la largeur n'est pas négligeable, est éclairée par un point lumineux, et que cette lumière, déjà diffractée une première fois par le passage à travers cette première fente, subit une seconde diffraction par une deuxième fente. Le phénomène ainsi obtenu, on pourrait l'appeler un *phénomène de diffraction du second ordre*. Après cette première étude on pourrait examiner, à peu près comme dans les §§ 4 et 5, quelles modifications subirait cette image quand on remplace le point lumineux par une surface lumineuse. En développant la théorie basée sur ce principe on se heurterait à des difficultés mathématiques; il est cependant possible de prévoir, par des considérations relativement élémentaires, quel doit être le caractère de cette image „secondaire" du deuxième ordre. Pour ne pas donner trop de détails, je ne communiquerai pas ces considérations; je crois toutefois pouvoir conclure que le caractère général doit correspondre à celui des images secondaires du premier ordre dont nous nous sommes occupés, mais qu'en outre il doit se présenter les deux maxima qui sont restés inexpliqués jusqu'à présent.

Après que cette objection contre ma théorie me fut venue à l'esprit, je me suis toujours servi, dans les expériences à la lumière ordinaire, d'une fente recouverte d'une plaque de mica, rendue mate et éclairée à la lampe, parce que je croyais, moyennant cette précaution, pouvoir considérer cette fente comme une source primaire. Cet artifice n'a pourtant pas fait disparaître les maxima étranges, soit que leur existence dépende de causes tout autres qu'une diffraction du second ordre, soit que l'emploi du mica n'ait pas été efficace.

III.

Sur des maxima et minima apparents de clarté [1]),

PAR

C. H. WIND.

1. Quand on regarde une surface dont l'éclairement est tel que deux champs uniformément éclairés, mais d'intensité lumineuse différente, sont reliés par une zone où l'intensité lumineuse passe continûment de l'éclairement de l'un des champs à celle de l'autre, il *semble* que cette „zone de transition" soit bornée du côté du champ le plus clair par une raie plus claire encore (maximum de clarté) et du côté du champ le moins clair par une raie relativement sombre (minimum de clarté).

2. Ce phénomène s'observe, comme on le verra tantôt, dans toutes espèces de circonstances. Je l'ai observé pour la première fois, avant

Fig. 8.

d'en avoir appris la découverte par M. Mach [2]), sur une figure lithographique gravée avec beaucoup de soins d'après mes indications. Cette

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, T. 7, p. 12, 1898 et de *Physik. Zeitschr.*, 1, 112, 1899. Comme je m'en suis aperçu plus tard, l'illusion d'optique dont il s'agit a déjà été découverte, en 1866, par M. E. Mach qui l'a décrite dans *Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch.*, sous le titre „Ueber die physiologische Wirkung räumlich vertheilter Lichtreizen".

[2]) *Wien. Ber.*, Abth. II; 52, p. 303; 54, pp. 131 et 393; 57, p. 11; 1866—68.

gravure, dont la fig. 8 est une reproduction photographique [1]), se compose d'un grand nombre de traits de même épaisseur, parallèles, distants de 1 mm. dans deux zones extérieures, de 0,4 mm. dans une zone moyenne, et à des distances continûment croissantes, suivant une loi linéaire, de l'intérieur vers l'extérieur, dans deux zones de transition.

3. Une manière plus simple de produire le phénomène, plus nette aussi, consiste à faire usage de disques tournants, comme on le fait si souvent dans l'optique physiologique. En appliquant sur un disque noir une feuille de papier blanc de forme convenable et faisant tourner ce disque très rapidement, il est possible de réaliser une distribution voulue de l'intensité lumineuse, où l'intensité n'est différente qu'en des points inégalement distants du centre, et de comparer la distribution réelle de l'intensité lumineuse avec la distribution apparente de clarté. On peut d'ailleurs reproduire par la photographie le disque à l'état de repos et en rotation; la première figure permet alors de déterminer la distribution réelle de la clarté dans la seconde.

Les figures 9, 10 et 11 représentent, réduits à $^1/_6$ environ de leur véritable grandeur, quelques uns des disques dont je me suis servi; les

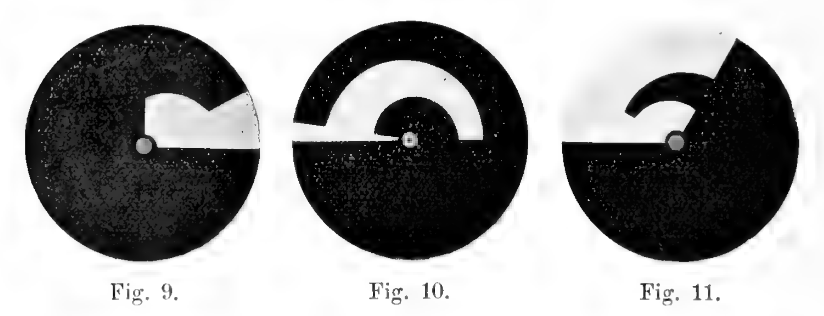


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

régions blanches sont limitées par des portions de rayons vecteurs ou par des arcs de spirale d'Archimède, parce que cette courbe possède cette propriété que les variations de l'angle au centre et du rayon vecteur sont proportionnelles; les régions limitées par de pareils arcs donnent donc, par rotation rapide, des zones de transition où l'intensité d'éclairement varie suivant une loi linéaire. Par l'observation directe de ces disques tournants on remarque immédiatement et très distinctement, à la limite

[1]) Cette photographie, quoique peu réussie, permet cependant de constater le phénomène.

des zones de transition, les maxima et minima d'intensité dont il vient d'être question; les reproductions photographiques les font également voir, quoique d'une façon moins évidente. Les figures 12 et 13 sont des reproductions de pareilles photographies; la fig. 12, résultant du disque 10, laisse voir assez nettement les raies claires et obscures, circulaires dans ce cas; la fig. 13, qui correspond à fig. 11, en présente encore une trace.

4. Cette illusion d'optique, peut on la classer parmi d'autres déjà connues? Sans donner à cette question de réponse décisive, qu'il me soit permis de communiquer les considérations suivantes.

On sait que quand on observe à la fois deux champs d'intensité lumineuse différente, juxtaposés ou placés à quelque distance contre un même fond, ces champs influent l'un sur l'autre par contraste, en ce sens que le champ le plus clair diminue l'intensité lumineuse de l'autre et inversement. On pourrait croire maintenant que le phénomène en question est analogue à ces effets de contraste. Il est toutefois assez étonnant qu'une disparition graduelle de la zone de transition ne produise pas un renforcement des maxima et des minima; on s'attendrait à observer finalement un maximum très prononcé d'un côté de la limite des deux champs et un fort minimum de l'autre côté, tandis que la fig. 14*a*, obtenue par rotation rapide du disque 14*b*, prouve qu'il n'en est pas ainsi du tout et que les deux zones sont à peu près uniformément claires; on ne constate dans les deux champs qu'une variation très lente d'intensité lumineuse dans le sens attendu. Cette dernière variation s'observe d'ailleurs plus nettement quand une zone d'éclairement uniforme est bornée d'un côté par une zone plus claire, de l'autre par une zone moins

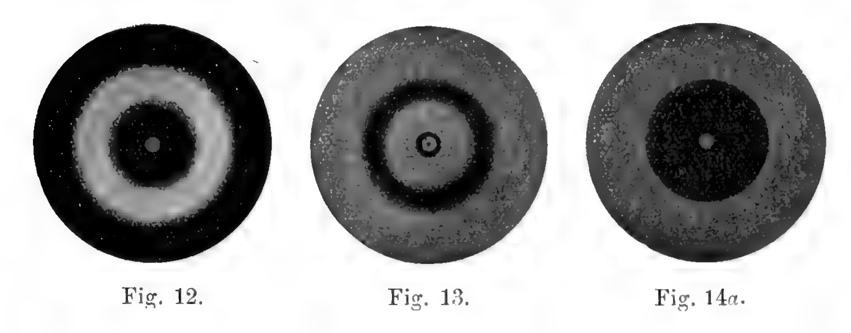


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14*a*.

claire, comme le représente la fig. 15*a*, qui correspond à 15*b*. Mais, bien qu'ici l'effet de contraste produit par les zones voisines soit plus apparent, il présente toutefois un tout autre caractère que quand il existe des zones de transition continue.

5. Avant d'indiquer une explication possible de l'illusion d'optique, je veux encore donner quelques détails sur les circonstances dans lesquelles elle se présente et les lois qu'elle paraît suivre.

1°. Dans le cas où l'intensité lumineuse dans la zone de transition varie suivant une loi linéaire, le maximum et le minimum de clarté s'observent exactement aux limites de la zone; les écarts sont du moins moindres que l'incertitude dans la détermination exacte de leur situation.

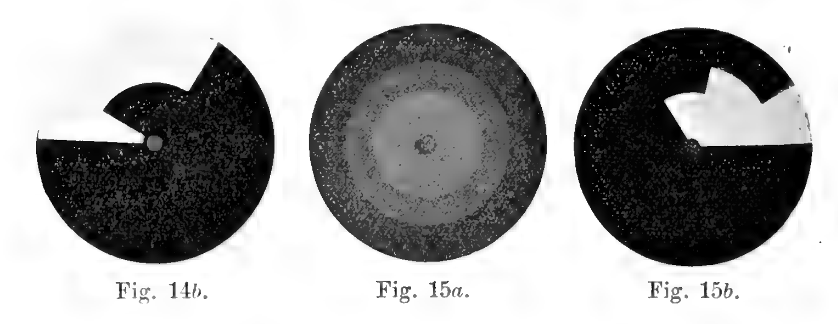


Fig. 14*b*. Fig. 15*a*. Fig. 15*b*.

2°. A mesure que la zone de transition devient plus étroite, les deux raies perdent en largeur sans pour cela gagner en force. Quand la zone de transition devient très étroite, cette zone paraît homogène et nettement limitée des deux côtés. (Il me semble d'ailleurs que l'on est toujours porté à voir au milieu d'une zone de transition une zone à peu près uniformément éclairée).

3°. Pour que l'illusion soit produite, il n'est pas nécessaire que la loi de variation de l'intensité lumineuse, dans la zone de transition, soit linéaire; on observe aussi les deux raies quand la loi de variation est tout autre, p. ex. et très nettement quand la variation d'intensité est infiniment rapide du côté du champ le plus éclairci et devient ensuite de moins en moins rapide pour atteindre une valeur minima (finie) à l'autre limite.

4°. Les raies s'observent encore très bien quand la variation d'intensité décroît jusqu'à zéro aux limites de la zone de transition.

5°. Enfin les raies peuvent même s'observer quand la zone de tran-

sition est bornée par deux champs où l'intensité va elle-même d'un côté en croissant, de l'autre en décroissant continûment. A l'aide de disques tournants il est aisé de constater, — même quand il y a au centre, entre deux zones de transition, un maximum ou minimum de clarté, réel mais faible, — deux maxima apparents de clarté, comme dans la fig. 12, ou deux minima, comme dans la fig. 13, sur les bords des zones de transition.

6. Pour revenir à l'explication de l'illusion d'optique que nous venons de décrire, il se pourrait que nous ayons à la chercher dans les phénomènes de contraste, en admettant p. ex. que chaque élément du champ visuel exerce une influence sur la clarté apparente de tout autre élément du même champ; cette influence devrait évidemment dépendre, d'après une certaine loi, d'une part de la distance des deux éléments réagissants, d'autre part de l'intensité lumineuse réelle de l'élément „inducteur" aussi bien que de l'élément „réagissant". On serait tenté d'admettre qu'une telle influence doit augmenter à mesure que la distance des deux éléments réagissants diminue et à mesure que la différence des intensités lumineuses réelles augmente; une telle supposition serait toutefois en désaccord avec la variation dans l'aspect des raies quand la zone de transition entre deux champs uniformes devient plus étroite. Les recherches de M. Lehmann [1]) ont d'ailleurs fait voir que le contraste atteint un maximum pour une valeur déterminée du rapport des intensités lumineuses des deux champs. Or, si ce résultat pouvait être étendu au contraste entre deux *éléments* quelconques du champ visuel — et rien ne s'oppose à ce qu'il en soit ainsi — et si d'autre part il était prouvé que ce rapport „critique" tend vers l'unité à mesure que la distance des deux éléments diminue, on conçoit que l'illusion en question pourrait fort bien être soumise aux mêmes lois que les contrastes ordinaires. Mais ces lois n'ont pas encore été exactement formulées; surtout l'influence de la distance des deux champs contrastants est mal connue.

7. Je vais à présent décrire une méthode très simple qui permet de produire l'illusion en question d'une manière frappante. On n'a qu'à se servir de deux fentes parallèles, distantes de quelques (2 à 3) centimètres. A l'aide d'une lentille (mieux encore à l'aide du condenseur d'un appa-

[1]) *Wundt's Philosophische Studien*, 3, p. 525, 1886.

reil de projection) on projette sur la première fente l'image d'une source lumineuse quelconque, mais suffisamment étendue. La lumière qui traverse la première fente tombe sur la seconde, dont elle projette une image sur un écran placé à 3 ou 4 m. de distance.

Si l'on a donné à la deuxième fente une largeur de 2 à 3 mm. et qu'on augmente maintenant d'une manière continue, à partir de zéro, en agissant sur une vis micrométrique, la largeur de la fente servant de source, on observe d'abord, du moins quand les fentes sont bien parallèles, sur les bords de l'image les franges de diffraction bien connues; mais bientôt ces franges disparaissent et l'on voit alors apparaître sur chaque bord de l'image une raie claire qui va en s'éloignant de ces bords. Ces deux raies se rapprochent du centre de l'image de la fente et continuent dans le même mouvement, même après qu'elles ont, pour une largeur déterminée de la fente, coïncidé au centre de l'image. Ce n'est toutefois qu'au moment de leur coïncidence (ainsi qu'au moment où elles se détachent du premier maximum diffractoire) que ces raies représentent un maximum réel d'intensité lumineuse. Dans toute autre situation elles ne sont que l'effet de l'illusion d'optique dont nous nous occupons. Si l'on reproduit photographiquement l'image de la fente, les deux raies sont également visibles sur l'épreuve ainsi obtenue, ainsi qu'on peut le constater sur la fig. 16 qui est la reproduction d'une pareille épreuve.



Fig. 16.

On peut démontrer le manque de réalité de ces raies claires en se servant d'un écran noir-mat, beaucoup moins haut que l'image de la fente, que l'on déplace lentement de l'extérieur vers le milieu de l'image, de manière à recouvrir graduellement la zone de transition entre le fond obscur et le milieu de l'image où l'éclairement est le plus fort. Quand l'écran noir est arrivé tout près de l'une des raies, on voit disparaître cette dernière tout le long de l'écran d'une manière tout à fait saisissante, ce qui prouve nettement que ce minimum de clarté n'est qu'apparent et est provoqué par la zone de transition voisine.

L'expérience devient plus belle encore quand on remplace la deuxième fente par une aiguille ou un fil, en ayant soin de nouveau d'obtenir un parallélisme aussi parfait que possible entre la fente servant de source et l'objet éclairé, et que l'on augmente graduellement la largeur de la fente L'ombre de l'aiguille ou du fil est d'abord bordée de franges diffractoires; mais bientôt ces franges disparaissent et l'on voit apparaître à l'extérieur de l'ombre les deux mêmes raies que dans l'expérience précédente. Ces deux raies vont en s'écartant de plus en plus, à mesure que la fente s'élargit, en même temps que l'ombre se rétrécit jusqu'à se réduire à une seule raie sombre. A ce moment l'ombre se sépare en deux raies sombres, deux minima apparents de clarté, qui vont à leur tour en s'écartant, et l'ombre de l'aiguille ou du fil paraît désormais double.

De la même manière que tantôt on peut se convaincre que ces raies obscures sont l'effet d'une illusion d'optique. On peut les fixer également par la photographie.

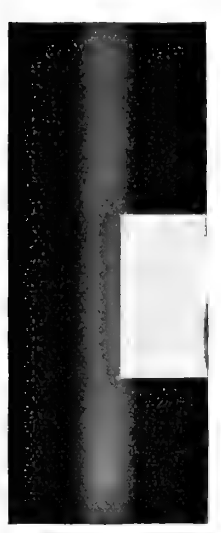


Fig. 17.

8. Si l'on répète l'expérience précédente en éclairant la première fente par un tube de Röntgen et en recevant les rayons sur une plaque sensible, on obtient, après développement, des épreuves dont les positifs correspondent en tous points à ceux du précédent paragraphe. Une pareille épreuve est reproduite fig. 17.

On remarque dans cette figure un rectangle blanc qui empiète sur la figure. Ce rectangle a été obtenu en couvrant l'épreuve négative partiellement avec une bande de papier pendant la copie. Le but en est de faire voir encore une fois que par l'enlèvement de la zone de transition la raie claire adjacente disparaît complètement; c'est en effet ce que l'on remarque sur la fig. 17.

9. Je remarquerai enfin qu'en dehors des méthodes précédentes, qui permettent de faire voir nettement l'illusion d'optique en question, il y a encore un grand nombre de circonstances plus simples où on l'observe. Si l'on regarde avec quelque attention, on trouvera que dans la plupart des cas où une ombre est bordée d'une pénombre, cette pénombre

est limitée par une raie claire et une raie obscure; on peut observer de cette manière l'illusion sous toutes les formes précédemment décrites et sous bien d'autres encore. L'existence de pareilles raies claires et obscures sur les bords d'une pénombre a d'ailleurs été constatée déjà par M. Sagnac [1]), mais il ne dit pas clairement que leur existence n'est qu'apparente.

10. Si j'insiste sur ce phénomène, c'est qu'il me semble qu'il n'est pas sans importance. Il a été sans aucun doute la cause de ce que plus d'un expérimentateur a cru voir des raies diffractoires dans des cas où n'existaient pas de maxima ou minima d'intensité réels, de quelque importance du moins. J'ai déjà constaté en particulier qu'il a été la cause de l'observation, par MM. Fomm et Tiddens (voir Chapitre 1er), de raies obscures et claires dans les images projetées par des rayons X, raies dont l'origine était restée inexpliquée.

Il me semble en second lieu que cette illusion d'optique peut, dans certaines circonstances, conduire à l'observation d'un redoublement de bandes claires où obscures, alors qu'en réalité ces bandes ne sont qu'élargies avec une variation graduelle d'intensité lumineuse sur les bords, ainsi que cela résulte d'une mauvaise installation du système optique ou d'une accomodation imparfaite.

En troisième lieu l'illusion peut conduire à une détermination fautive de l'endroit précis des maxima ou des minima dans un système de raies brillantes et sombres, dès que la distribution lumineuse n'est pas symétrique de part et d'autre du milieu.

Il résulte donc de ce qui précède qu'avant d'attacher grande importance à l'observation de maxima ou de minima de *clarté*, on fera bien de s'assurer s'il y a réellement des maxima et minima *d'intensité lumineuse.*

[1]) *Journ. d. Phys.*, 6, 169, 1897.

IV.

Sur l'influence d'une largeur notable de la fente qui sert de source dans les expériences sur la diffraction,

PAR

C. H. WIND.[1]

17. Nous avons vu (§§ 10 et 16) que la théorie, exposée au Chap. II, sur l'influence d'un élargissement de la fente, n'est pas capable, du moins dans sa forme la plus simple, d'expliquer le fait qu'avec une fente en forme de coin les deux maxima principaux restent séparés, même au-delà de leur point de rencontre, et donnent donc naissance, sur des négatifs photographiques, à deux raies sombres qui se croisent. La théorie ferait notamment prévoir, au-delà de ce point de croisement et déjà à courte distance de ce point, une intensité maximale uniforme au milieu de l'image de diffraction et sur toute la région entre les endroits où ces maxima s'observent.

Or l'illusion optique dont il a été question dans le Chap. précédent offre la solution entière de la difficulté. Nous avons vu en effet que, quand une zone d'intensité uniforme est bornée de part et d'autre par des zones où l'intensité va en décroissant continûment vers les bords, on observe deux maxima de clarté sur les bords de la zone uniforme (voir e. a. les figg. 16 et 17 du Chap. précédent).

18. Il est évident que cette illusion d'optique peut jouer un rôle important dans l'observation des phénomènes de diffraction. Ainsi que j'ai pu m'en convaincre par des expériences faites avec intention, le rôle de cette illusion est tellement grand, qu'il est très difficile d'établir, par l'observation directe, la distribution réelle de la clarté dans les images de diffraction — surtout quand la fente lumineuse est si large que sa dimension a déjà une influence notable sur l'*apparence générale* de l'image de diffraction. C'est ainsi que j'ai été frappé plus

---

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, 25 juin 1898. Suite du Chap. II.

d'une fois par le fait que, dans le cas de diffraction par une fente, les maxima principaux restent particulièrement nets, même quand la fente lumineuse devient très large, alors que, d'après la théorie, l'excès d'intensité des maxima sur les régions environnantes devrait diminuer à mesure que la fente s'élargit. Mais, comme nous savons maintenant que, sous l'influence de l'illusion optique, nous observons déjà des maxima de clarté très nets même sur les bords d'une zone uniformément éclairée, pourvu qu'elle passe latéralement en des zones dégradées, il n'y a plus rien d'étonnant à ce que les maxima par diffraction, quelque faibles qu'ils soient en réalité, restent très nets en apparence. Seulement, on doit se demander si la position de ces maxima ne sera pas changée par l'influence de l'illusion optique. On doit d'ailleurs admettre, — et les expériences en ont fourni la preuve, — qu'aussi longtemps qu'il y a un excès réel d'*intensité lumineuse* dans les maxima principaux et que cet excès est assez considérable, leur position apparente ne sera pas sensiblement influencée par l'illusion, et que dans tous les cas ce sont ces maxima eux-mêmes qui déterminent en premier lieu la place ou l'oeil observera un maximum de *clarté*. C'est ce qui explique pourquoi des mesures effectuées sur des images de diffraction secondaires (§ 14) m'ont permis d'estimer la longueur d'onde de la lumière à une valeur qui n'était pas tout à fait illusoire.

19. Une autre remarque que mes expériences antérieures ont suggérée, à moi et à d'autres encore, est celle-ci, que les maxima que l'on observe dans les images par diffraction secondaires paraissent tout à fait blanches, alors qu'on s'attendrait peut-être à une faible coloration, puisque la situation des maxima, telle qu'elle se déduit par la théorie des images secondaires, dépend de la longueur d'onde. Cette circonstance aussi doit évidemment être attribuée à l'influence de l'illusion d'optique. En effet les colorations qui existent réellement ont des intensités qui correspondent à l'excès réel d'*intensité lumineuse* dans les maxima, mais non à l'excès, beaucoup plus grand, de clarté, observé par l'oeil.

20. Mais, si l'illusion d'optique nous donne la solution de quelques difficultés qui étaient restées irrésolues jusqu'ici, elle nous oblige d'un autre côté à faire un grand pas en arrière, et à revenir sur notre

conclusion (§ 15) que l'analogie entre les images fournies par les rayons X et celles fournies par la lumière ordinaire fait présumer avec raison que les rayons X consistent en un mouvement ondulatoire. En effet, la note précédente suffit pour faire comprendre que les rayons X, même s'ils ne présentaient pas trace de diffraction, pourraient fournir des radiographies où s'observeraient les raies claires et sombres bien connues. La photographie reproduite comme fig. 6 dans cette note présente dans l'original un caractère qui correspond tout à fait à celui des épreuves négatives obtenues au moyen des rayons X, par M. FOMM et d'autres. Les raies sombres sur cette photographie ne le cèdent en rien par leur netteté à celles des radiographies en question; de leur côté ces radiographies présentent, vers l'extérieur, des bandes claires qui sont très nettes, bien qu'elles n'aient pas attiré l'attention autrefois, et qui correspondent tout à fait aux raies claires circulaires de la fig. 13.

On parvient d'ailleurs — ainsi que je l'ai dit au § 8 de la note précédente — sans aucune difficulté à obtenir des radiographies présentant les raies sombres et claires caractéristiques, même en se servant de fentes qui sont loin d'être étroites (voyez la fig. 17 de la même note), et ce fait est cependant en désaccord complet avec ce que l'on peut s'attendre à observer d'après l'hypothèse que ces raies sont dues à une diffraction.

21. Il va sans dire pourtant que l'existence de l'illusion d'optique ne diminue en aucune façon l'exactitude des considérations théoriques que j'ai données plus haut relativement à l'influence d'un élargissement de la fente éclairante. En particulier, la méthode élémentaire que j'ai developpée pour tenir compte de cette influence conserve toute sa vigueur quand il s'agit d'interpréter les images de diffraction fournies par l'expérience et de calculer la distribution d'*intensité* à prévoir dans des conditions déterminées [1]).

Une question qui paraissait présenter de l'intérêt était la suivante.

---

[1]) On peut se convaincre aisément que la méthode que je viens de donner, pour calculer l'influence d'un élargissement de la fente qui sert de source sur la distribution d'intensité dans les images obtenues par diffraction, est également applicable, en principe, à d'autres phénomènes de diffraction que ceux de FRESNEL, p. ex. ceux de FRAUNHOFER, et on trouve facilement les modifications que l'application de ce principe doit subir dans de pareils cas.

Par quelles phases une image par diffraction primaire, fournie p. ex. par le bord d'un écran opaque, se transforme-t-elle, par élargissement graduel de la fente éclairante, en l'image projetée quand la fente est tellement large qu'il n'y a plus de diffraction à observer? Et comment cette image se présentera-t-elle à nos yeux, dans ces divers états, sous l'influence de l'illusion d'optique? Pour pouvoir répondre à cette question, j'ai reproduit par la photographie une série d'images par diffraction d'une fente diffringente relativement large, pour quinze largeurs successives de la fente lumineuse, les autres circonstances restant les mêmes. J'ai fait varier la largeur de la fente éclairante entre des limites telles que le déplacement, que la figure de diffraction primaire devait subir dans la construction du § 5 pour fournir la représentation géométrique de l'intensité dans l'image secondaire, répondait à une variation de l'origine de l'arc effectif de la spirale de Cornu qui correspondait à une variation de la grandeur r de Fresnel allant depuis 0,2 (pour la plus petite largeur) jusqu'à 8,4 (pour la plus grande largeur). De l'autre côté, en appliquant la construction, j'ai obtenu des représentations graphiques de la distribution vraie d'intensité lumineuse dans l'image pour les différentes largeurs de la fente lumineuse. Ce n'est pas le moment d'entrer dans une comparaison détaillée de la distribution d'*intensité* prévue par la théorie et la distribution de clarté observée sur les négatifs; il suffira que je fasse observer que, pour la plupart des plaques de la série, il existait entre les deux distributions une différence très considérable, même une différence de caractère; mais on constatait néanmoins une certaine régularité, ainsi que l'on pouvait d'ailleurs s'y attendre. En général j'ai constaté que, dans des zones de transition où l'*intensité lumineuse va en augmentant*, l'oeil observe des *maxima* (ou des *minima*) de clarté en ces points où, — par suite des fluctuations d'intensité dans la figure de diffraction primaire — la vitesse d'accroissement de l'intensité lumineuse subit de notables variations. J'ai constaté aussi que, sur les premières plaques de la série (qui correspondaient à une fente peu large), la diffraction exerçait une influence fort sensible sur l'apparence générale des images, tandis que cette influence se faisait moins fortement sentir dans les plaques suivantes et n'était finalement presque plus reconnaissable. Surtout cette dernière circonstance est importante pour les considérations qui vont suivre.

22. Le point de départ de toutes ces recherches était toujours le désir

d'arriver à une évaluation de la longueur d'onde des rayons X, ou au moins à la détermination d'une limite supérieure, aussi basse que possible, pour cette longueur. Dans ce but, M. HAGA et moi nous avons repris les expériences de M. TIDDENS (voir Chap. I), au commencement, il est vrai, toujours avec un résultat négatif.

Finalement nous avons pourtant pu faire une couple d'expériences mieux réussies, dans les conditions suivantes. La largeur de la fente lumineuse était $\sigma = 49\ \mu$ et cette fente recevait les radiations d'un tube de RÖNTGEN (système de M. MÜLLER à Hambourg, avec réglage automatique du degré de vide), placé de telle façon que l'anticathode faisait un angle très petit avec l'axe de l'installation (voyez § 1), dans le but de concentrer autant que possible le faisceau des rayons X traversant la fente.

La fente diffringente avait la forme d'un coin; à l'une des extrémités sa largeur était d'environ 400 μ, à l'autre elle ne présentait plus que quelques microns de largeur. Dans l'expérience *A* les distances étaient: $a = 293$, $b = 298$ cm., dans l'expérience *B* : $a = 605$, $b = 615$ cm.

La fente éclairante, la fente de diffraction et la plaque sensible étaient placées chacune sur un statif solide, fixé par du plâtre à une colonne en pierre de taille, scellée à son tour au moyen de plâtre sur les piliers ou les dalles du bâtiment. La durée d'exposition était pour l'expérience *A* de 8, pour l'expérience *B* de 40 heures.

Après développement on put reconnaître nettement, sur les deux plaques, une image sombre de la fente, se terminant en pointe à l'une des extrémités. Un examen superficiel, même à l'aide d'une loupe ou d'un microscope peu grossissant, ne fit pas voir une influence de la diffraction; il semblait que sur le côté les images étaient nettement limitées sur toute la longueur, et se terminaient en une pointe fine comme une aiguille. Mais, en y regardant avec bien plus d'attention, on reconnaissait des deux côtés la zone de transition bien connue, limitée par une raie sombre vers l'intérieur et par une raie claire vers l'extérieur, et en examinant et mesurant aussi minutieusement que possible, sous un microscope grossissant environ 14 fois, nous avons découvert enfin les détails suivants.

1°. Sur la plaque *A* (sauf sur une petite portion dont nous parlerons plus tard) les raies sombres et claires sont assez nettement tranchées, à peu près comme elles se montrent dans les zones de transition, sans intervention de diffraction. La distance entre la raie sombre et la raie

claire atteint, pour chacune des zones de transition et sur presque toute l'étendue de la plaque, en moyenne $\pm$ 67 μ. La largeur de la zone de transition, calculée au moyen des valeurs de σ, a et b dans l'hypothèse d'une propagation rectiligne, serait 50 μ.

En comparant la plaque avec la série de photographies mentionnée dans 21, j'ai cru pouvoir conclure que la différence entre les valeurs 67 et 50 μ est probablement la conséquence d'une diffraction; puis, comme l'image de la plaque A correspond assez bien aux plaques de la série pour lesquelles $v > 2,3$, mais qu'elle ne correspond pas aux autres, on peut déduire par un calcul très simple que, *si* l'on peut parler d'une longueur d'onde des rayons X, on doit avoir

$$\lambda_X < 0,2\ \mu\mu.$$

2°. Sur la plaque B les raies sombres et claires sont moins fortement tranchées; les raies sombres semblent même transformées en des bandes relativement larges, rapidement dégradées vers l'extérieur, ce qui fait que l'image se rapproche beaucoup plus, par son caractère, des épreuves à la lumière du § 21. D'après son aspect général on la dirait même à peu près semblable à ces épreuves-là pour lesquelles v ne diffère pas considérablement de 1,5. Si nous pouvions admettre que cette analogie est réelle, il en résulterait que:

$$\lambda_X = \pm\ 0,18\ \mu\mu.$$

Dans cette image l'influence de la diffraction est aussi rendue probable par le fait, que l'on trouve pour la distance des raies sombre et claire d'une même zone de transition, — pour autant que cette distance pouvait être exactement mesurée, — des valeurs variant entre 67 et 91 μ, en moyenne 78 μ; la distance est donc bien plus grande que sur la plaque A. D'autre part, le point de croisement des raies sombres correspond, sur la plaque B, à une largeur notablement plus grande de la fente de diffraction que sur la plaque A. N'oublions pas toutefois que tous ces détails peuvent être considérés comme l'effet d'une diffraction, mais pourraient aussi fort bien résulter d'un défaut de fixité inévitable dans l'installation, ayant occasionné une vibration continuelle d'un ou plusieurs des statifs.

3°. Sur la plaque A, dans la partie de l'image correspondant à l'ex-

trémité la plus étroite de la fente, mon attention a été attirée par une divergence des deux raies claires qui, d'après mon opinion, ne peut être interprétée que comme une indication d'un élargissement de l'image de la fente. En admettant que cet élargissement existe réellement et qu'il est la conséquence d'une diffraction; admettant en outre — et il y assez de raisons de le faire — qu'à cet endroit la largeur de la fente est si petite qu'elle répond à une valeur de la grandeur v tout au plus égale à 2; tenant compte enfin de ce qu'à l'endroit en question les mesures ont donné 2,3 μ, pour la largeur de la fente de diffraction, on trouve par le calcul:

$$\lambda_X > 0{,}12\ \mu\mu.$$

4°. Après avoir observé ce phénomène sur la plaque A, j'ai tâché de trouver quelque chose d'analogue sur la plaque B. Et effectivement je réussis à découvrir un endroit où l'on reconnaissait quelque chose de semblable. Mais ici le détail était encore moins apparent que sur la plaque A, ce qui n'est guère étonnant puisque la plaque B tout entière paraît beaucoup moins impressionnée que la plaque A. L'endroit en question est situé plus haut que sur la plaque A, notamment à une hauteur où la largeur de la fente de diffraction est égale à 30 μ.

Admettant encore une fois la réalité de ce phénomène et faisant des hypothèses semblables à celles de tantôt, on déduit par le calcul:

$$\lambda_X > 0{,}15\ \mu\mu.$$

Les circonstances mentionnées sont d'accord avec le fait que sur la plaque A l'image de la fente se prolonge notablement plus loin au delà de la pointe que sur la plaque B, et que sur les deux plaques elle s'étend moins loin qu'on s'y attendrait d'après la véritable longueur de la fente de diffraction. Cependant, il serait un peu dangereux d'attacher trop d'importance à ces particularités, d'abord parce que, comme je l'ai déjà dit, la plaque B toute entière est moins fortement impressionnée que la plaque A, ensuite parce que la fente de diffraction finit réellement par être excessivement étroite, ce qui suffit pour rendre l'image excessivement faible à l'extrémité correspondante, même s'il n'y avait pas de diffraction du tout.

En somme, bien que je sois loin de vouloir prétendre que ce qui

précède justifie la conclusion que les rayons X subissent la diffraction et ont une longueur d'onde d'un ordre

$$\lambda_X = 0,1 \text{ à } 0,2 \, \mu\mu,$$

je crois néanmoins que les résultats que je viens de développer, et qui ont été obtenus par des voies diverses, quelque peu convaincants qu'ils soient quand on les considère individuellement, nous permettent de dire que cette conclusion pourrait bien *n'être pas fort loin de la vérité*; dans tous les cas ils engagent à continuer des recherches dans la même voie.

En attendant, la conclusion finale du 1° (p. 444) peut être regardée comme suffisamment établie.

V.

Expériences sur la diffraction des rayons X,

PAR

H. HAGA et C. H. WIND [1]).

Des expériences décrites dans le chapitre précédent on a pu conclure avec certitude que, si les rayons X sont réellement des vibrations de l'éther, la longueur d'onde ne peut atteindre que quelques unités Ångström. On a vu d'autre part que la trace d'un élargissement de l'image, observée dans la partie la plus étroite d'une fente cunéiforme, interprétée comme conséquence d'une diffraction, conduit à une longueur d'onde du même ordre de grandeur. Partant maintenant de l'idée que ce phénomène était réel, nous avons établi les conditions dans lesquelles il fallait opérer pour obtenir de meilleurs résultats; en définitive nous avons fait les installations pour les expériences de la manière suivante.

Sur un pilier solide nous avons établi trois colonnes soutenant une dalle en pierre de taille (200 × 40 × 3 cm.), sur laquelle étaient fixés au moyen de gipse trois lourds statifs. Un de ces statifs portait la

---

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. v. Amsterdam*, 25 mars 1899, et *Wied. Ann.*, 68, 884, 1899.

première fente, derrière laquelle était placé un excellent tube de Röntgen, avec réglage automatique du vide, fourni par M. Müller à Hambourg.

Le tube et le statif étaient entourés de toutes parts par d'épaisses plaques de plomb, sauf par derrière, où aboutissaient les électrodes venant de la bobine d'induction. Les rayons passaient par une petite ouverture rectangulaire pratiquée dans la plaque de plomb antérieure, traversaient la fente de diffraction assujettie au statif du milieu et arrivaient ainsi à une plaque photographique, complètement enveloppée de papier noir, et fixée au troisième statif.

La bobine d'induction était un appareil de Siemens et Halske, fonctionnant à merveille et donnant des étincelles de 30 cm.; elle était actionnée par une batterie de 6 accumulateurs. Les fentes avaient été travaillées avec le plus grand soin dans les ateliers de l'institut; elles étaient faites de bandes de platine, de $^1/_2$ mm. d'épaisseur, vissées sur des plaques de laiton à faces parallèles.

La première fente avait une largeur de 14, 18 ou 25 μ; la hauteur était réduite à 1 cm. par un écran en plomb. La fente de diffraction, longue de 3 cm., était en forme de coin et large de 14 μ à l'extrémité inférieure. Dans le prolongement de cette fente, au-dessus et au-dessous, il y avait encore une fente à bords parallèles, de 3 mm. de largeur. Le tube de Röntgen était placé derrière la première fente, de telle manière que l'image des parties larges se projetait nettement sur un écran fluorescent placé derrière la fente diffringente; de cette façon nous étions certains que les rayons traversaient aussi la fente diffringente.

Dans toutes les expériences la distance a des deux fentes était de 75 cm.; la distance en cm. de la fente de diffraction à la plaque photographique est mentionnée sous b dans le tableau suivant.

σ représente la largeur de la première fente, s celle de la seconde, en microns.

$a = 75$ cm. $s = 2$ à $14\ \mu$.

σ	b	Durée de l'exposition en heures.	Numéro de l'épreuve.
25 μ	1 cm.	29	5
25	20	57	3
25	45	66	4
14	75	60	1
14	75	100	2
25	105,5	150	6
18	1	30	8
18	75	130	7
18	75	200	9

Pour l'épreuve n°. 1 nous avons fait usage d'une plaque sensible sur ses deux faces; mais, comme l'image sur la face postérieure était très faible, et que la plaque toute entière était assez fortement voilée et par conséquent peu transparente, nous avons enlevé la deuxième couche. Dans les autres expériences nous avons toujours employé des plaques de Lomberg. Nous développions toujours pendant longtemps (au moins $^1/_2$ heure), au rodinal (1 p. sur 35) additionné de bromure de potassium.

Comme il était nécessaire de connaître la largeur de la fente de diffraction qui correspondait à un point déterminé de l'image, nous avons pratiqué dans une des lèvres de la fente, et tout près de celle-ci, trois petites ouvertures, une à la partie supérieure, une deuxième au milieu et une troisième à la partie inférieure. Dans les épreuves 5 et 8, qui servaient à mesurer la largeur de la fente, les rayons traversant ces petites ouvertures produisaient des images circulaires; dans les autres expériences, la source lumineuse étant allongée dans le sens vertical, ces images étaient allongées dans le même sens. Au moyen d'une machine à diviser nous avons partagé les distances des milieux de ces images en un même nombre de parties égales; la largeur des images 5 et 8 de la fente fut mesurée à l'aide d'un microscope de Zeiss (objectif

D et oculaire compensateur 6 avec micromètre); de cette façon nous connaissions la largeur de la fente à chaque endroit.

Si l'on examine maintenant p. ex. l'image n° 2 à un grossissement pas trop fort (objectif a^* avec l'index sur 10 et oculaire compensateur 6), on constate que l'image de la fente présente dans sa partie la plus large une bande sombre, surtout obscure au milieu et à bords dégradés; si l'on déplace la plaque lentement sur la table du microscope, on voit que ce noyau sombre disparaît à un certain point, à partir duquel l'image de la fente s'élargit faiblement mais nettement, en présentant alors une intensité à peu près uniforme sur une largeur relativement grande. A partir de ce point la largeur de l'image ne reste pas partout la même; on y observe alternativement des portions plus étroites et plus larges, alors que la fente se rétrécit cependant continuellement.

Le même phénomène s'observe sur les autres épreuves, mais c'est sur les nos. 2, 6 et 9 qu'il est le plus net.

D'où proviennent ces élargissements de l'image par rétrécissement de la fente? Nous avons considéré avec attention diverses causes pouvant produire un tel élargissement et nous avons examiné leur influence possible: telles sont une irradiation photographique, une sensibilité différente de la couche photographique dans des régions voisines, des rayons secondaires (Sagnac), des secousses des statifs pendant ces expériences d'une durée particulièrement longue (parfois plus de 10 jours); mais il ne nous a pas été possible d'expliquer le phénomène par aucune de ces causes.

Avec une fente de diffraction cunéiforme on doit pouvoir observer un élargissement apparent de l'image déjà en vertu de la propagation rectiligne des rayons, mais les lignes de même intensité devraient alors être exactement parallèles aux bords de la fente. Il est vrai que la divergence apparente des bords de l'image pourrait être une conséquence d'un contraste produit par le noyau de l'image qui s'élargit tout en devenant plus faible; de plus amples considérations nous ont toutefois appris que cette divergence ne pourrait jamais être plus forte que la convergence réelle des bords; dans notre cas cette divergence serait donc excessivement faible et ne saurait être confondue avec les élargissements locaux, beaucoup plus forts, observés réellement.

Il ne restait donc plus qu'à attribuer les élargissements observés à une *diffraction des rayons de* Röntgen. Les divers élargissements que

l'on reconnaît sur une même image prouvent l'existence de rayons de longueurs d'onde très différentes et d'intensités inégales; en d'autres termes le spectre de la source est très étendu et présente quelques maxima. Par suite de la faible intensité de l'image de la fente aux endroits où elle est élargie, malgré la durée excessivement longue de la pose, une mesure exacte des longueurs d'onde est impossible; nous croyons cependant pouvoir arriver de la manière suivante à une évaluation des longueurs d'onde de quelques-uns des groupes les plus intenses du spectre.

On sait que dans sa théorie de la diffraction Fresnel a introduit une grandeur „v"; nous allons définir une grandeur analogue par:

$$v_s = s\sqrt{\frac{2(a+b)}{a\,b\,\lambda}}.$$

Du moment que s, a, b et λ sont connus, on peut donc déduire de la valeur de v_s la forme de la figure de diffraction, p. ex. au moyen des spirales de Cornu. C'est ce que nous avons fait pour $v_s = 2$, 1,5 et 1. Nous devions toutefois tenir compte de la largeur de la première fente: nous devions notamment déduire de l'image „primaire", trouvée d'abord, une image par diffraction „secondaire". Pour obtenir un aperçu des divers cas intéressants, nous avons effectué les calculs et la construction pour trois valeurs du rapport

$$\delta = \frac{\frac{b}{a}\sigma}{\frac{a+b}{a}s},$$

savoir pour $\delta = 3$, $\delta = 1$ et $\delta = 0{,}6$; la signification de δ est évidente.

On voit que pour $\delta = 3$ la première fente est large, tandis que pour $\delta = 0{,}6$ elle est étroite en comparaison de la fente de diffraction. Dans les neuf cas considérés les courbes d'intensité des images de diffraction sont représentées figg. 18 et 19. Dans ces figures nous avons indiqué en pointillé quelle serait la distribution de l'intensité dans le cas où il n'y aurait pas de diffraction (l'aire de la surface comprise entre l'axe et la courbe d'intensité doit être la même avec ou sans diffraction).

D'après ces figures on voit que déjà pour de grandes valeurs de v_s

l'image de la fente est élargie, du moins si l'intensité la plus faible que l'on puisse observer est très petite par rapport à l'intensité maximale.

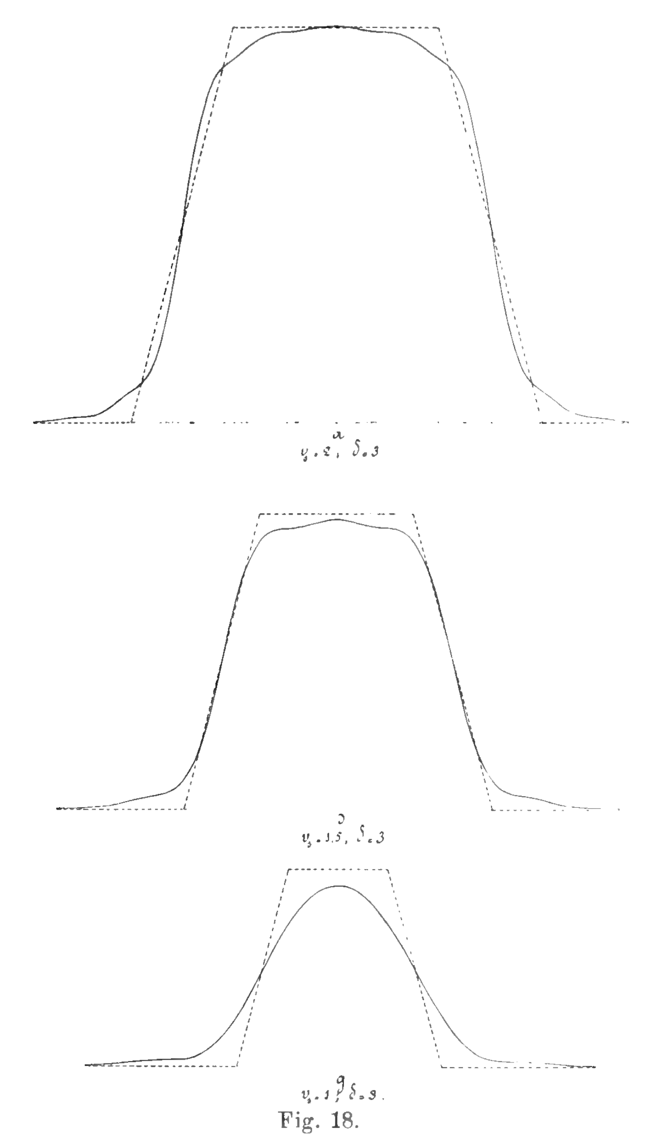


Fig. 18.

Mais, dans les élargissements qui nous intéressent, l'intensité au milieu de l'image est si faible que la limite de visibilité en est encore une assez grande fraction. Or, dans ces conditions on conclut des figures que,

pour $v_s = 1$, on doit constater un élargissement bien apparent pour n'importe quelle valeur de δ, que pour $v_s = 2$ on n'en observe pas et

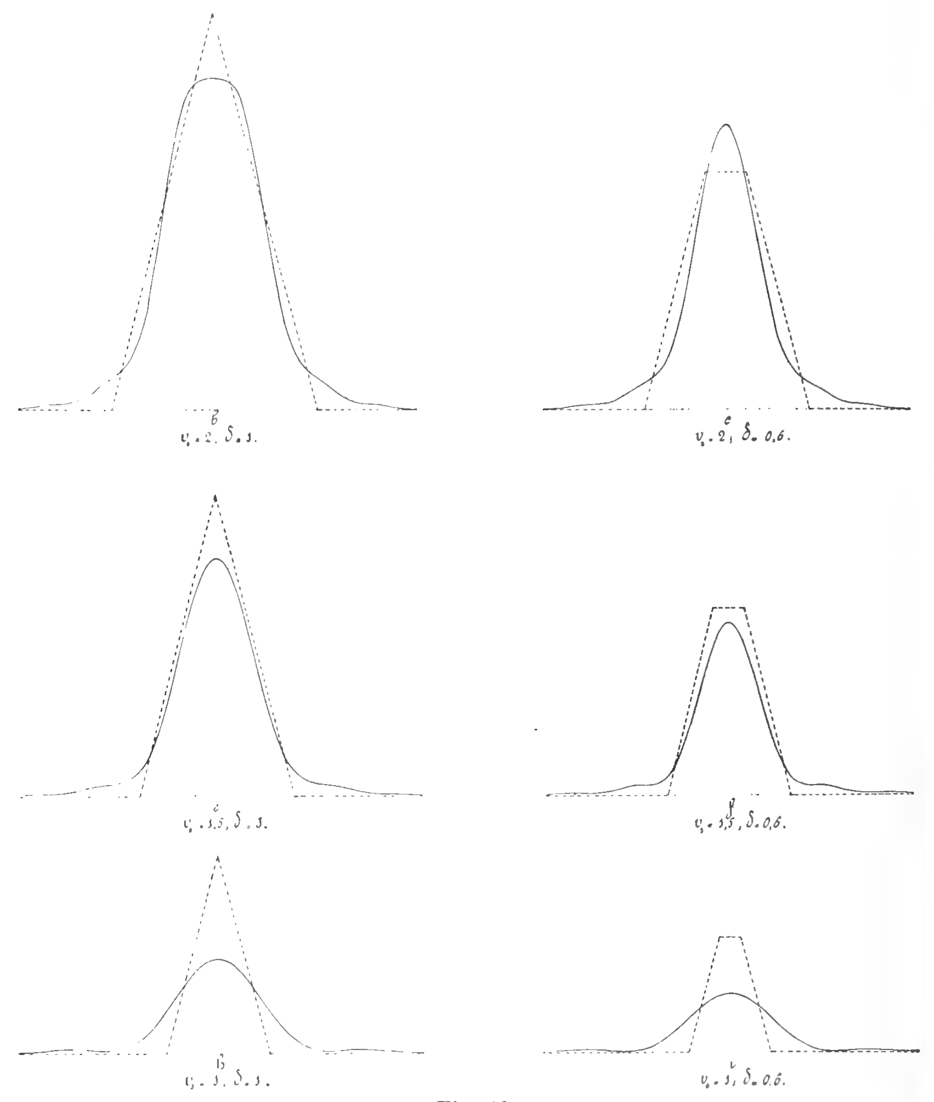


Fig. 19.

que pour $v_s = 1{,}5$ on ne le constate que dans des circonstances avantageuses.

Nous croyons donc nous rapprocher assez bien de la vérité en posant

$v_s = 1{,}3$ à chaque élargissement de l'image de la fente. Au moyen de la formule:

$$\lambda = \frac{1}{1{,}3^2} \frac{2(a+b)}{ab} s_1{}^2,$$

où s_1 représente la largeur de la fente de diffraction à l'endroit qui correspond à l'élargissement, on peut maintenant calculer la longueur d'onde. Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le tableau suivant:

Numéro de l'épreuve.	s_1 en microns.	λ en $\mu\mu$.
2	7	0,15
	6	0,11
	5	0,08
	4	0,05
4	8	0,27
	(5)	(0,10)
	3	0,04
	2,5	0,025
6	8	0,17
	7	0,13
	4,5	0,05
	3	0,025
9	4	0,05
	2	0,012

On voit par là que *les longueurs d'onde des rayons de* Röntgen *sont tout au plus de quelques dixièmes de* $\mu\mu$.

Il n'est pas impossible que, par suite d'une irradiation photographique les largeurs soient plus fortes qu'elles ne devraient être en réalité; dans ces conditions les longueurs d'onde seraient encore plus petites que d'après ce tableau.

Quelque grand qu'ait été notre désir de déterminer la longueur d'onde des rayons de Röntgen d'une manière plus précise, il nous semble que

cela était irréalisable par les moyens dont nous disposions. Ce n'est que quand on aura fabriqué des tubes de Röntgen, fonctionnant aussi parfaitement et aussi longtemps que les nôtres, mais émettant en outre des rayons beaucoup plus énergiques, ou bien quand on aura découvert des plaques photographiques bien plus sensibles encore que les plaques actuelles, que l'estimation pourra, à notre avis, faire place à une véritable mesure.

VI.

Sur l'application des séries de Fourier dans l'optique,

PAR

C. H. WIND. [1]

1. *Introduction.*

Pendant que M. Haga et moi nous faisions nos expériences sur la diffraction des rayons de Röntgen [2]), beaucoup de physiciens voyaient encore dans ces rayons des jets de particules. Cependant quelques savants, e. a. MM. E. Wiechert, G. Stokes et J. J. Thomson, avaient déjà émis une autre opinion, revenant en principe à ceci. Ces rayons proviendraient de la propagation dans l'éther de certains chocs électromagnétiques irréguliers, chocs qui résulteraient de l'arrêt brusque par l'anticathode des particules électrisées, ou électrons, constitutives des rayons cathodiques. Lord Rayleigh [3]) s'était rallié à cette manière de voir et avait fait remarquer, sans toutefois suffisamment fonder son assertion, que des considérations basées sur une description du phénomène par des séries de Fourier faisaient prévoir que ce rayonnement présenterait une très petite longueur d'onde. M. G. Johnstone Stoney [4]) enfin prêta son appui à cette opinion sans toutefois lever par ses élucidations tout le doute possible.

[1]) Traduit de *Physik. Zeitschr.*, 2, 189—196, 1901.

[2]) Chap. V.

[3]) Lord Rayleigh, *Nature*, 57, 607, 1898.

[4]) G. Johnstone Stoney, *Phil. Mag.*, (5), 45, 532 et 46, 253, 1898.

Lorsque nos expériences eurent montré une sorte de diffraction, et que les observations nous eurent fait conclure à de petites longueurs d'onde $\left(\frac{1}{4} \text{ à } \frac{1}{100} \mu\mu\right)$, je fis remarquer dans une note spéciale [1]), et je cherchai à en donner courte démonstration, que les petites longueurs d'onde ainsi trouvées ne devaient pas nécessairement être considérées comme une preuve de l'existence, dans la source de ces rayons, de certains phénomènes périodiques avec une période correspondante très courte, mais qu'elles pouvaient très bien s'accorder avec l'hypothèse des chocs irréguliers.

Un travail de M. A. SOMMERFELD [2]) m'ayant prouvé que par suite de sa brièveté ma notice prêtait aisément au malentendu, une publication plus détaillée de mes considérations sur ce sujet ne me paraît pas inutile.

Dans le cours de ces considérations, qui ont pour objet en premier lieu l'application des séries de FOURIER aux problèmes d'optique, j'ai été conduit à quelques remarques d'une portée plus générale sur cette méthode de calcul; ces remarques, bien qu'on peut déjà les trouver en grande partie dans les travaux de MM. GOUY [3]), Lord RAYLEIGH [4]), SCHUSTER [5]), MICHELSON [6]) et d'autres, ne sont peut-être pas très bien connues [7]), de sorte que je crois bien faire en tâchant d'y attirer ici encore une fois l'attention.

2. *La décomposition de la fonction caractéristique de la source par le développement de* FOURIER.

Supposons qu'en un certain point Q se produisent des perturbations de l'état d'équilibre, qui se propagent dans l'éther ambiant avec la vitesse

---

[1]) C. H. WIND, *Wied. Ann.*, 68. 896 et 69, 327, 1899.

[2]) A. SOMMERFELD, *Physik. Zeitschr.*, 1, 105, 1900.

[3]) GOUY, *Journ. de Phys.*, (2), 5, 354, 1886; voir aussi *Comptes rendus*, 120, 945, 1895 et 130, 241, 1900.

[4]) LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, (5), 27, 298 et 460, 1889.

[5]) A. SCHUSTER, *Phil. Mag.*, (5), 37, 509, 1894; voir aussi *Comptes rendus*, 120, 987, 1895.

[6]) A. A. MICHELSON, *Astroph. Journ.*, 2, 251, 1895.

[7]) Voir e. a. POINCARÉ, *Compt. rend.*, 120, 757, 1895; FABRY, *ibid.*, 130, 238, 1900; CARVALLO, *ibid.*, 130, 259, 1900.

de la lumière en traversant, s'il y a lieu, un appareil à réfraction, interférence ou diffraction. Nous n'insisterons pas sur la nature de l'excitation, c. à d. que nous ne dirons pas si elle est produite par le déplacement d'un électron, ou par une vibration électrique dans un vibrateur élémentaire, ou encore par le déplacement d'un élément dans un milieu élastique. Nous supposerons seulement que le processus de l'excitation soit complètement caractérisé par une certaine grandeur vectorielle déterminée, et nous nous bornerons en outre, dans nos développements, à considérer les variations d'une composante seulement de ce vecteur, en admettant que toute perturbation produite par une excitation aussi générale que possible peut être obtenue par la simple superposition des perturbations produites séparément par les composantes. Cette conception est certainement permise si les grandeurs qui caractérisent le phénomène, aussi bien dans la source que dans l'éther, n'ont à satisfaire qu'à des équations différentielles linéaires et homogènes [1]).

Représentons par $f(t)$ la grandeur dont les variations déterminent le mode d'excitation en Q, et commençons par la considérer pendant un intervalle de temps T, commençant à l'instant $t = 0$. D'après FOURIER nous avons, *pendant cet intervalle de temps*, l'équation

$$f(t) = Q + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(A_n \sin n \frac{2\pi t}{T} + B_n \cos n \frac{2\pi t}{T} \right), \tag{4}$$

où

$$Q = \frac{1}{T} \int_0^T f(t)\, dt, \tag{5}$$

$$A_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin n \frac{2\pi t}{T}\, dt, \tag{6}$$

et

[1]) Il est vrai que si l'on veut pénétrer plus avant dans le mécanisme des phénomènes, il ne sera pas possible de se borner à la considération de grandeurs satisfaisant à des équations homogènes linéaires, d'où il résulte que nos conceptions ne sont pas strictement applicables sous tous les rapports. Il serait p. ex. dangereux — ainsi que M. le Prof. LORENTZ a eu l'obligeance de me le faire remarquer — de les appliquer aux phénomènes moléculaires qui s'accomplissent dans une plaque photographique soumise à la lumière. Mais même si nous avions en vue ces processus particuliers, nous pourrions difficilement faire mieux que de considérer provisoirement notre conception comme permise, si nous ne voulons pas nous risquer dans des hypothèses relatives au mécanisme du phénomène.

$$B_n = \frac{2}{T}\int_0^T f(t) \cos n \frac{2\pi t}{T} dt. \tag{7}$$

S'il est permis d'admettre que, dans l'intervalle de temps considéré, des valeurs positives et négatives de t sont à peu près également fréquentes, nous pouvons négliger dans (4) le terme constant Q, de sorte que nous obtenons pour $f(t)$ une somme de termes harmoniques. Cette supposition n'est toutefois pas toujours légitime; elle ne l'est pas p. ex. dans le cas d'une perturbation de l'état d'équilibre consistant en une impulsion unique, s'accomplissant dans l'intervalle de temps depuis 0 jusqu'à T — c'est le cas qui a été discuté par M. Sommerfeld dans le travail que nous venons de citer, — parce que cette impulsion ne s'accomplit que dans un sens. Dans ce cas, comme dans celui où le trouble consiste en une série de chocs de cette nature, séparés et dirigés dans le même sens ou arbitrairement, nous introduirons une autre simplification, souvent permise, qui consiste à admettre qu'aux instants $t = 0$ et $t = T$ la fonction $f(t)$ devient nulle. Dans ces conditions le théorème de Fourier nous permet de développer la fonction, *dans l'intervalle de temps considéré*, de la manière suivante:

$$f(t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \alpha_n \sin n \frac{\pi t}{T}, \tag{4'}$$

où

$$\alpha_n = \frac{2}{T}\int_0^T f(t) \sin n \frac{\pi t}{T} dt; \tag{5'}$$

de sorte qu'ici encore nous obtenons pour $f(t)$ une somme de termes tous harmoniques.

3. *Le sens physique du développement de* Fourier.

Si pour chacun des termes harmoniques de la série de Fourier nous pouvons trouver dans l'éther un état de rayonnement qui serait produit par une excitation élémentaire de la source, caractérisée par ce terme, l'ensemble de ces termes représentera pour nous un certain nombre d'états de rayonnement, compatibles avec les équations fondamentales du mouvement de l'éther. Puisque nous venons de supposer que ces équations sont homogènes et linéaires, la superposition de ces états de rayonnement, résultant de la superposition des excitations correspondantes

dans la source, sera elle aussi compatible avec ces équations. Cette superposition constituera alors le phénomène entier de rayonnement, produit dans l'éther par l'excitation qui a été caractérisée par la somme des termes harmoniques.

Il suit de là que l'on trouvera la manière dont se propage la perturbation en question, en déduisant la propagation des perturbations élémentaires qui correspondent aux divers termes de la série de Fourier, et en sommant ensuite pour chaque endroit et chaque instant les valeurs élémentaires trouvées pour ces rayonnements individuels. Bref, dans la résolution de ce problème de rayonnement, il est permis d'attribuer à chacune des perturbations élémentaires, qui correspondent aux termes de la série, une existence indépendamment des autres, non seulement pour ce qui regarde leur origine dans la source, mais encore au point de vue de leur propagation dans l'espace ambiant.

En général, la perturbation qui se produit en Q de l'instant 0 à l'instant $0 + T$ sera liée à des perturbations antérieures et postérieures. Mais, si l'intervalle T est suffisamment grand, l'état de rayonnement produit en un point quelconque P de l'espace par la propagation de cette perturbation sera néanmoins, pendant un certain intervalle de temps T', plus petit évidemment que T, sensiblement indépendant des troubles antérieurs et postérieurs, et ne dépendra ainsi en réalité que de la perturbation considérée en Q, qui s'accomplit dans l'intervalle de 0 à $0 + T$. La différence des intervalles T et T' dépend de la valeur maximum parmi les différences dans les durées que la lumière, dans ses diverses perturbations élémentaires, met à passer de la source Q au point P, en traversant l'appareil par tous les chemins possibles; elle est d'ailleurs du même ordre de grandeur que cette valeur.

Si dans les cas que nous considérons la durée T est toujours très grande par rapport aux plus grandes différences entre les durées lumineuses dans l'appareil — *et nous supposerons une fois pour toutes qu'il en est ainsi* — il est permis de négliger cette différence entre T et T' par rapport à T; et il est également permis de laisser hors de considération le rayonnement en P pendant l'intervalle qui correspond à cette différence, vis à vis du rayonnement pendant l'intervalle de durée T' lui-même. Mais alors il est tout à fait indifférent *en pratique*, pour déterminer l'état de rayonnement en P produit par la perturbation $f(t)$, qui s'est accomplie en Q de l'instant 0 à l'instant T, de savoir quelles sont les perturbations dont celle-ci a été précédée et suivie. Cela revient à dire que l'état de rayon-

nement en P sera toujours sensiblement *le même que si la perturbation considérée $f(t)$ avait consisté en une seule période dans une série périodique ininterrompue de perturbations,* ou — pour le cas où l'on veut se servir du développement (4') — *en une demi-période.* Or si tel était réellement le cas, la perturbation considérée en Q pourrait être conçue comme provenant de la combinaison des troubles harmoniques élémentaires dont nous avons parlé tantôt, mais *considérés maintenant comme ayant une durée indéfinie au lieu de n'exister que pendant l'intervalle de temps* 0 à T.

Prenons l'intervalle de temps pendant lequel le trouble émis par le point Q, de $t = 0$ à $t = T$, atteint le point P. Nous apprendrons à connaître sans erreur appréciable l'état de rayonnement en ce point, pendant cet intervalle, en commençant par calculer les états de rayonnement élémentaires qui auraient été excités, en ce même point et pendant le même intervalle de temps, par la propagation des troubles harmoniques de la source, correspondant aux membres de la série de Fourier et considérés comme ayant une durée indéfinie — et en superposant ensuite les états de rayonnement ainsi obtenus.

Nous arrivons ainsi à ramener l'étude de la propagation d'une perturbation *de nature quelconque*, s'accomplissant dans la source Q pendant une espace de temps limité, mais pas trop court, à l'étude de la propagation de troubles *harmoniques de durée indéfinie.* A cette dernière étude nous pouvons immédiatement appliquer les théories bien connues de l'optique sur la réfraction, la réflexion, les interférences et la diffraction [1]).

---

[1]) Je voudrais insister ici sur les points suivants. Aussi longtemps qu'il ne s'agit que d'une théorie de la diffraction pour des impulsions de la nature de celles considérées par M. Sommerfeld, la méthode directe suivie par cet auteur dans sa deuxième communication (*Physik. Zeitschr.*, 2, 55, 1900) est sans aucun doute de beaucoup préférable à l'emploi des séries de Fourier. Si l'on se propose donc, comme M. Sommerfeld, d'examiner si les phénomènes de diffraction réellement observés sont compatibles avec l'hypothèse des chocs, la voie directe doit être considérée comme la meilleure. Mais si, dans l'étude du problème de la diffraction des rayons Röntgen, j'ai recours aux décompositions de Fourier, ce n'est pas précisément dans le but de développer une théorie de la diffraction des impulsions, mais plutôt pour réduire à sa juste valeur l'importance des observations de diffraction, pour décider entre les diverses hypothèses que l'on peut faire au sujet de la nature des excitations dans la source. Sous ce rapport le développement de Fourier est très avantageux, puisqu'il nous

4. *Considérations sur l'appareil d'observation.*

Si dans nos expériences il ne s'agissait que d'une évaluation ou d'une mesure des grandeurs d'état elles-mêmes, dans leur variation avec le temps, la discussion générale de notre problème serait en substance complètement épuisée par ce que nous venons de dire.

Mais à l'exception d'évaluations qualitatives à l'aide de notre sens des couleurs, dont il est inutile de nous occuper ici, dans nos expériences ce sont toujours des évaluations et mesures de *densités et quantités d'énergie*, dans leurs variations dans le temps et dans l'espace, par lesquelles nous cherchons à connaître l'état de rayonnement.

Et encore ce n'est que dans un petit nombre de cas que les densités et quantités d'énergie elles-mêmes sont accessibles à l'observation, puisque l'appareil d'observation n'est que rarement également sensible pour l'énergie des diverses espèces de radiations. Ni la luminosité d'un

permet de considérer d'un même point de vue les excitations de toute espèce, entre autres les chocs de M. Sommerfeld.

La raison pour laquelle il établit une théorie particulière pour la diffraction d'impulsions, M. Sommerfeld la trouve (*loc. cit.*) non seulement dans la nature apériodique du phénomène, mais encore dans le fait que les principes sur lesquels repose la solution du problème par Kirchhoff ne sont pas tout à fait indiscutables. Bien que l'on doive accorder à M. Sommerfeld que ces principes présentent un point faible, qui fait que la solution n'a que la valeur d'une approximation dont le degré de précision ne peut pas être établi a priori, on ne doit pas attacher trop d'importance à cette difficulté, surtout pour le cas qui nous intéresse, ainsi que j'espère le faire voir à une autre occasion. La théorie de la diffraction développée par M. Sommerfeld doit certainement être considérée comme mathématiquement exacte, est très remarquable et mérite toute considération; mais pour les dispositions expérimentales réalisables elle n'est applicable que comme approximation et n'est en outre complètement développée que dans le cas d'un demi-plan. Cette dernière circonstance rend inévitable qu'on revienne quand même pour le moment, pour traiter le problème de la diffraction par une fente, à la méthode de Kirchhoff; c'est d'ailleurs la voie que M. Sommerfeld a suivie lui-même, dans sa deuxième communication, pour traiter le cas de la diffraction par une fente, en se servant du principe de Huygens d'après les préceptes de Kirchhoff, après avoir démontré que, dans le cas de la diffraction d'une radiation de petite longueur d'onde par un écran en demi-plan, l'application du principe, bien que discutable au point de vue mathématique, conduit à des résultats qui sont pratiquement les mêmes que ceux qu'il obtient par sa propre méthode de raisonnement, mathématiquement plus exacte.

écran fluorescent sous l'action d'une radiation, ni la sensibilité de l'œil, ni la force de l'image produite par l'éclairement d'une plaque photographique, ne constituent une mesure simple de l'énergie transportée, puisque dans tous ces phénomènes l'intensité pour une même quantité d'énergie, par unité de temps et par unité de surface, peut différer considérablement d'après la qualité des radiations. Ce n'est que dans les mesures bolométriques que les circonstances sont favorables à ce point de vue. En outre, dans la grande majorité des cas, les lois exprimant la relation entre les indications de l'appareil d'observation et la densité d'énergie de la radiation ne sont qu'imparfaitement connues. Or, afin de pouvoir continuer la discussion, nous supposerons *provisoirement* (comp. p. 464) que la méthode d'observation est telle qu'elle donne de l'énergie transportée par la radiation une mesure exacte, qui ne dépend pas de la qualité de cette radiation.

En second lieu nous avons à remarquer que l'observation ne nous fait jamais connaître que des moyennes de l'énergie de la radiation, *pour des surfaces de certaine étendue*, une circonstance dont nous aurons aussi à tenir compte dans la suite.

D'autre part nous évaluons ou mesurons toujours, de l'énergie amenée par le rayonnement, des moyennes *par rapport au temps* (p. ex. dans le cas où les observations se font à l'oeil nu ou au bolomètre), ou bien des *quantités totales* pendant un certain temps (p. ex. dans le cas d'enrégistrement au moyen d'une plaque photographique). Dans une évaluation directe ou indirecte par l'oeil, l'intervalle de temps auquel se rapporte la moyenne qui est observée est au moins aussi grand que le plus grand intervalle qui peut s'écouler entre deux phénomènes optiques sans que notre oeil les distingue l'un de l'autre (disons de l'ordre de grandeur de 0,1 sec. p. ex.). Dans le cas d'une reproduction photographique, la durée de l'exposition est l'intervalle de temps pendant lequel s'amasse l'énergie dont s'effectue la mesure. Dans tous ces cas, comme aussi dans celui d'une mesure bolométrique et dans beaucoup d'autres encore, nos observations s'occupent d'une quantité totale, se rapportant à un intervalle assez considérable Θ, d'énergie rayonnante arrivant au point P, p. ex. par unité de surface. Or, il suffit que dans notre méthode d'observation la durée de cet intervalle Θ soit plus grande que celle de l'intervalle T précédemment mentionné, pour que dans le rayonnement observé nous n'ayons à nous occuper que de la *quantité totale* d'énergie qui vient de Q en chaque point P, pendant l'intervalle de temps $t = t_p$

à $t = t_p + T$, sans devoir considérer la manière dont cette énergie est distribuée dans cet intervalle.

Dans les développements suivants nous supposerons une fois pour toutes que l'intervalle T soit plus petit que Θ; la limite supérieure que nous posons ainsi pour T est parfaitement compatible avec la limite inférieure que nous avons admise précédemment (p. 458), et qui fut déterminée par la condition que T doit être très grand par rapport à la plus grande différence entre les temps que le rayonnement met à traverser l'appareil dans les diverses voies qu'il suit; si p. ex. la plus grande différence entre les chemins parcourus est d'un mètre, la plus grande différence entre les durées lumineuses correspondantes n'est que de $\frac{1}{3} \cdot 10^{-8}$ seconde.

5. *L'intensité du phénomène à observer.*

On peut arriver de la manière suivante à une expression pour la quantité totale d'énergie qui arrive au point P pendant l'intervalle de temps $t = t_p$ à $t = t_p + T$.

Supposons que la théorie de la propagation, à travers l'appareil donné, d'une perturbation harmonique d'équilibre donne, pour la composante x de la grandeur vectorielle caractéristique en P, se rapportant au n^{me} élément de la série de Fourier:

$$\omega_{nx} \left\{ A_n \sin \left[n \frac{2\pi (t - t_p)}{T} + \chi_{nx} \right] + B_n \cos \left[n \frac{2\pi (t - t_p)}{T} + \chi_{nx} \right] \right\}, \quad (8)$$

ou bien

$$\omega_{nx} \alpha_n \sin \left[n \frac{\pi (t - t_p)}{T} + \chi_{nx} \right]; \quad (8')$$

ω_{nx} et χ_{nx} sont des fonctions de n, dont la forme dépend de la position du point P et de la composition de l'appareil traversé par le rayonnement. Cette expression doit être sommée pour toutes les valeurs entières et positives de n, pour trouver la variation avec le temps de la composante x du vecteur d'état en P. Mais cette somme doit être élevée au carré et multipliée par une certaine constante C pour en déduire le flux de l'énergie en P, dans sa variation avec le temps. Multipliant encore par dt, intégrant entre les limites $t = t_p$ et $t = t_p + T$, et faisant enfin la somme pour les trois composantes x, y et z du vecteur

d'état, nous obtenons enfin la quantité totale cherchée. Cette quantité est donc la somme de trois grandeurs comme:

$$E_x = \int_{t_p}^{t_p+T} C\left[\sum_{n=1}^{n=\infty} \omega_{nx}\left\{A_n \sin\left(2n\pi\frac{t-t_p}{T}+\chi_{nx}\right)+\right.\right.$$
$$\left.\left.+B_n\cos\left(2n\pi\frac{t-t_p}{T}+\chi_{nx}\right)\right\}\right]^2 dt, \qquad (9)$$

ou bien, dans l'autre cas,

$$E_x = \int_{t_p}^{t_p+T} C\left[\sum_{n=1}^{n=\infty} \omega_{nx}\alpha_n \sin\left(n\pi\frac{t-t_p}{T}+\chi_{nx}\right)\right]^2 dt, \qquad (9')$$

que l'on peut d'ailleurs ramener respectivement aux formes plus simples [1]):

---

[1]) Il est évident que par l'élévation au carré seuls les termes en sin^2 et cos^2 du second nombre de (9) ne disparaissent pas par l'intégration, et fournissent le second membre de (10). Quant à l'expression (9'), on peut prouver de la façon suivante qu'on n'a pas à y tenir compte des termes qui, résultant de l'élévation au carré, contiennent le produit de deux sinus, quoique ces termes ne disparaissent pas inviduellement par l'intégration. Considérons un de ces termes, p. ex.

$$\int_{t_p}^{t_p+T} C\,\omega_{nx}\,\omega_{mx}\,\alpha_n\,\alpha_m \sin\left(n\pi\frac{t-t_p}{T}+\chi_{nx}\right)\times$$
$$\times\sin\left(m\pi\frac{t-t_p}{T}+\chi_{mx}\right)dt;$$

il disparaît pour des valeurs paires de $n+m$, tandis qu'il se réduit pour des valeurs impaires à

$$CT\omega_{nx}\omega_{mx}\alpha_n\alpha_m\left\{\frac{\cos\left[(n+m)\,{}^1\!/_2\,\pi+\chi_{nx}+\chi_{mx}\right]}{\pi(n+m)}-\right.$$
$$\left.-(-1)^{\frac{n-m-1}{2}}\frac{\cos\left[(n-m)\,{}^1\!/_2\,\pi+\chi_{nx}-\chi_{mx}\right]}{\pi(n-m)}\right\}.$$

Cette expression doit maintenant être sommée, d'abord pour toutes les valeurs paires de m, c. à d. de 2 à ∞, et pour toutes les valeurs impaires de n, c. à d. de 1 à ∞; puis pour les valeurs impaires de m et les paires de n. Tenant compte de ce que les fonctions ω et χ ne varient pas sensiblement, même quand n passe par un très grand nombre de valeurs, de sorte que, n restant constant, à chaque nouvelle valeur de m l'argument du *cos* augmente ou diminue simplement de π, et que par conséquent l'expression entière ne fait que changer de signe en conservant sa valeur absolue, on conçoit que cette expression doit déjà disparaître à peu près complètement par la sommation.

$$E_x = \frac{CT}{2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \omega_{nx}^2 (A_n^2 + B_n^2), \tag{10}$$

et

$$E_x = \frac{CT}{2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \omega_{nx}^2 \alpha_n^2. \tag{10'}$$

Remplaçant maintenant $\omega^2_{nx} + \omega^2_{ny} + \omega^2_{nz}$ par Ω_n et divisant par T, nous trouvons comme moyenne de l'énergie de rayonnement qui atteint le point P, pendant l'intervalle de temps considéré, par unité de temps et unité de surface:

$$E = \frac{1}{2} C \sum_{n=1}^{n=\infty} \Omega_n (A_n^2 + B_n^2) \tag{11}$$

dans le premier et

$$E = \frac{1}{2} C \sum_{n=1}^{n=\infty} \Omega_n \alpha_n^2 \tag{11'}$$

dans le second cas; ce que nous venons de dire tantôt de ω_{nx} s'applique également à Ω_n.

D'après notre supposition de la page 461, l'intensité du phénomène directement observé en P est proportionnelle à l'expression (11), ou (11'), multipliée ou non par T. Dans le cas où cette supposition n'est pas exacte, c. à d. quand notre appareil d'observation n'a pas la même sensibilité pour les radiations de diverses longueurs d'onde, nous voulons admettre dès à présent qu'on pourra suffisamment tenir compte de cette circonstance en remplaçant, dans les équations précédentes, la constante C par un facteur γ_n, fonction de n, que l'on peut considérer comme exprimant le degré de sensibililité de l'appareil pour les diverses espèces de rayons; les cas où cette supposition plus large n'est pas exacte non plus et qui doivent donc être exclus de nos considérations ultérieures ne sont pas très nombreux. Alors l'intensité B de l'énergie mesurée en P est exprimée par une équation de la forme

$$B = \sum_{n=1}^{n=\infty} \gamma_n \Omega_n (A_n^2 + B_n^2), \tag{12}$$

ou

$$B = \sum_{n=1}^{n=\infty} \gamma_n \Omega_n \alpha_n^2; \tag{12'}$$

il se peut que le second membre doive encore être multiplié par T.

Introduisons immédiatement cette autre supposition que l'appareil

d'observation ne soit pas sensible pour des rayons de grande longueur d'onde, ce qui revient à dire que, pour de petites valeurs de n, γ_n s'évanouit complètement (p. ex. pour $n < 10^{11}$, ce qui n'exclut que les vibrations électriques „lentes").

La forme des expressions (12) et (12′) nous apprend qu'on a le droit de considérer les troubles périodiques élémentaires au point P, représentés par les différents termes de la série de FOURIER, comme absolument indépendants les uns des autres et comme ayant une durée indéfinie, non seulement quand il s'agit du calcul des grandeurs d'état, satisfaisant à certaines équations fondamentales linéaires et homogènes, mais encore quand il s'agit du calcul de la *distribution de l'énergie mesurable dans le champ*. Il s'ensuit que l'intensité du phénomène réellement observé s'obtient aussi en faisant simplement la somme des intensités correspondant aux troubles élémentaires individuels, — à condition toutefois que la supposition que nous avons faite plus haut au sujet de la durée T soit exacte [1]).

---

[1]) Ajoutons encore ce qui suit pour rendre plus clair ce que nous voulons dire.

Supposons que dans la source se soit produit une excitation quelconque, de très courte durée, p. ex. 10^{-6} sec. Nous choisissons un intervalle de temps T contenant cette excitation, p. ex. de 10^{-2} sec., et en développant d'après (1) ou (1′) nous obtenons une série de FOURIER. Imaginons maintenant que les perturbations élémentaires, représentées par les divers termes de la série, soient continues et se propagent à travers l'espace, les unes indépendamment des autres. Quoique la composition de ces troubles élémentaires nous fournisse alors un phénomène de rayonnement qui *se répète* avec une période T (ou $2\ T$), tandis que le trouble donné s'opère tout entier *dans l'intervalle* T il n'y a point de contradiction réelle, puisque nous n'avons fait que prétendre que l'identité du rayonnement donné avec la superposition des rayonnements élémentaires existe *pendant l'intervalle* T — et encore moyennant certaines restrictions (§ 3). Si, en un point quelconque du champ et pour des instants pris dans cet intervalle, nous composions les rayonnements élémentaires pour en déduire les grandeurs d'état, nous verrions en effet à tous les instants ces grandeurs s'évanouir sensiblement, sauf pendant un temps très petit de l'ordre de grandeur 10^{-6} sec. — Ainsi, tandis que pour chaque instant dans l'intervalle choisi on trouvera pour les grandeurs d'état elles-mêmes leurs valeurs exactes, ou à peu près, en appliquant la règle donnée dans le texte, on ne peut pas dire la même chose à propos des quantités d'énergie. En effet en considérant séparément les rayonnements élémentaires on trouverait pour chaque instant dans l'intervalle donné un même flux d'énergie, de sorte qu'en additionnant les flux d'énergies des rayonnements élementaires on parviendrait à un flux total, qui serait constant pendant tout

La valeur de Ω_n devra être déduite, au moyen de la théorie de la propagation des vibrations simples de l'optique ordinaire, de la position du plan d'observation et de la situation du point P dans ce plan, et de la composition et des constantes de l'appareil optique que la radiation doit traverser en passant de Q à P.

Ω_n, tout comme γ_n d'ailleurs, est donc indépendant de la composition de l'excitation dans la source, composition qui dès lors ne se révèle que dans le troisième facteur $A_n^2 + B_n^2$, ou α_n^2, des termes sommatoires.

Nous ne ferons ici aucune hypothèse particulière au sujet de la fonction Ω_n. La remarque suivante fera toutefois mieux saisir sa signification.

Quand il s'agit d'une décomposition spectrale du rayonnement donné, une résolution forte est déterminée par cette condition, que pour chaque valeur déterminée de n le facteur Ω_n ne prenne des valeurs notables que sur une faible étendue ou dans une mince bande du plan d'observation, tandis qu'une forte dispersion est déterminée par cette autre con-

l'intervalle, tandis que nous savons très bien qu'en réalité il n'a existé de flux d'énergie que pendant une très petite fraction de cet intervalle. Mais ici encore il n'y a rien d'absurde, puisque notre règle ne dit pas que la considération des rayonnements élémentaires, comme existant indépendamment les uns à côté des autres, conduit à la vraie *distribution* du flux d'énergie dans l'intervalle choisi, mais qu'elle conduit à la vraie valeur du *flux moyen* ou du *flux total* d'énergie pendant cet intervalle.

Ayant ainsi calculé le moyen apport d'énergie nous pouvons, en admettant l'exactitude absolue de la loi de Talbot relative à la sommation des impressions visuelles, prétendre que notre œil recevra, à l'endroit considéré et par suite de la perturbation considérée, la même somme d'impressions que s'il recevait pendant l'intervalle T un apport régulier d'énergie, de l'intensité et de la nature calculées, mais n'en recevait pas en dehors de cet intervalle. Et, *comme nous avons choisi la durée de cet intervalle T suffisamment petite*, ce principe est tout à fait suffisant pour le calcul de l'impression qui sera réellement observée. Si nous avions, par contre, choisi un intervalle de la durée d'une seconde p. ex., la distribution uniforme de l'apport d'énergie, calculée au moyen des termes de la série de Fourier, aurait il est vrai fourni pour cet intervalle une valeur totale exacte, mais cela ne suffirait pas à déterminer l'impression visuelle qui sera observée en réalité.

Si la radiation supposée est fixée par la photographie, la durée de l'intervalle T est tout à fait indifférente, à condition toutefois qu'elle soit entièrement comprise dans la durée de l'exposition et qu'il soit permis d'appliquer à une plaque photographique la loi de sommation des impressions.

dition que les régions où, pour des valeurs voisines de n, le facteur Ω_n a des valeurs notables soient relativement très éloignées les unes des autres.

Si pour des portions déterminées de la série de FOURIER les coefficients A_n et B_n, ou α_n, prennent des valeurs particulièrement élevées, un appareil dont le pouvoir résolvant est suffisamment grand devra faire voir un spectre de bandes, peut être même un spectre de raies. On pourrait peut-être s'imaginer qu'au moyen d'un appareil spectral à grand pouvoir résolvant toute radiation devrait être décomposée en un spectre, formé de raies correspondant aux divers termes de la série. Qu'il ne saurait en être ainsi se reconnaît déjà à cette circonstance, qu'alors les longueurs d'onde de ces raies seraient tout aussi indéterminées que les longueurs des intervalles T, que nous pouvons en effet choisir arbitrairement, entre certaines limites du moins, pour une excitation donnée. Or la raison pour laquelle la résolution en question n'est pas possible est la suivante. Donnons le nom de *pouvoir résolvant* de l'appareil à la valeur que prend le rapport $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ entre la longueur d'onde de deux radiations voisines et la différence de ces mêmes longueurs d'onde, quand ces radiations sont telles que l'appareil permet encore tout juste de les reconnaître comme séparées; la séparation des radiations qui correspondent aux différents termes de la série de FOURIER exigerait un pouvoir résolvant n, puisque les périodes de deux termes consécutifs de la série diffèrent de $\frac{1}{n}$ de leur valeur. Or, on sait que le pouvoir résolvant d'un appareil spectral est de l'ordre de grandeur du nombre des périodes vibratoires comprises dans la plus grande différence entre les temps que le rayonnement met à parcourir l'appareil dans les différentes voies. Comme la période du n^e terme de la série est $\frac{T}{n}$ — ou $\frac{2T}{n}$ —, on devrait donc, pour obtenir la résolution désirée, se servir d'un appareil où cette différence maximum serait de l'ordre de grandeur de T. Mais dans ces conditions la théorie que nous venons de développer ne serait plus applicable à cet appareil, puisque la condition que la différence maximum soit très petite par rapport à T constitue un des principes de cette théorie. Notre théorie ne peut donc conduire à aucune conclusion au sujet des observations faites au moyen d'un tel appareil, de sorte que la conclusion paradoxale dont il s'agit est également dénuée de tout fondement.

D'après ce qui vient d'être dit, notre théorie n'est applicable à un appareil spectral qu'à condition que son pouvoir résolvant reste au-dessous d'une certaine limite; si en effet la différence maxima des temps de parcours du rayonnement à travers l'appareil est $\frac{T}{p}$, où p est toujours un grand nombre, le pouvoir résolvant doit être tout au plus de l'ordre de grandeur de $\frac{n}{p}$. Mais il résulte de là qu'en chaque point P la fonction Ω_n a sensiblement la même valeur pour au moins p valeurs consécutives de n. Et, comme pour d'autres raisons il doit en être de même pour γ_n, on voit que dans les expressions (12) et (12′) les facteurs γ_n, Ω_n, et $A_n^2 + B_n^2$ — ou $\varkappa_n^2$ — de chaque terme sommatoire peuvent être remplacés par la moyenne d'au moins p valeurs consécutives. Si nous distinguons une telle moyenne par un tiret au-dessus du symbole de la grandeur dont nous avons pris la moyenne, les expressions (12) et (12′) peuvent être remplacées par

$$B = \int_1^\infty \overline{\gamma_n}\ \overline{\Omega_n}\ \overline{(A_n^2 + B_n^2)}\, dn \qquad (13)$$

et

$$B = \int_1^\infty \overline{\gamma_n}\ \overline{\Omega_n}\ \overline{\varkappa_n^2}\, dn\,; \qquad (13')$$

et dans ces équations nous pouvons encore, en vertu de notre supposition relative à l'évanouissement de γ pour les petites valeurs de n, remplacer sans danger la limite inférieure d'intégration 1 par un nombre quelconque n_0, assez grand; nous pouvons lui attribuer p. ex. une valeur de l'ordre $10^{11}\,T$ (comp. p. 165).

6. *Résultat général.*

Voici comment nous pouvons formuler le résultat pratique de notre examen relatif à l'application des développements en série de Fourier à la théorie de la propagation, à travers l'éther ambiant, de perturbations quelconques émanées d'une source Q.

Si nous voulons calculer l'énergie du phénomène vibratoire en un

point P du champ et à un instant déterminé t_p, nous avons d'abord à déduire de la vitesse de propagation et de la route à suivre par les rayons l'instant approché t_0 où la perturbation a quitté le point Q. *Nous avons à choisir ensuite un intervalle de temps T dont l'instant t_0 occupe à peu près le milieu, et qui est égal à l'intervalle maximum qui peut séparer deux phénomènes consécutifs, sans que l'appareil d'observation donné permette de les reconnaître comme se succédant.* Ce choix de l'intervalle de temps T une fois fixé, nous développons en série la perturbation qui se produit en Q pendant cet intervalle, supposée connue, et nous calculons, pour des valeurs de n pour lesquelles notre appareil est sensible, *la moyenne de $A_n^2 + B_n^2$ — ou α_n^2 — pour p valeurs successives de n*, et nous déterminons comment cette moyenne dépend de n. La courbe qui exprime cette dépendance et dont l'équation est

$$I = \overline{A_n^2 + B_n^2}, \tag{14}$$

ou

$$I = \overline{\alpha_n^2}, \tag{14'}$$

nous l'appellerons la *courbe d'énergie* de la source à l'instant t_0.

Cette courbe d'énergie, dont la forme est déterminée tout à fait par celle de la perturbation excitée en Q, peut à son tour caractériser tout à fait cette perturbation dans son influence sur le phénomène observé en P à l'instant t_p.

Pour pouvoir prédire maintenant ce phénomène à l'aide des équations (13) ou (13'), nous devons encore savoir comment Ω_n et γ_n varient avec n. Quant à la fonction Ω_n, on la trouve par les théories optiques ordinaires pour la propagation d'une vibration sinusoïdale dans l'éther.

A la restriction dont nous venons de parler, relative à l'influence de l'excitation dans la source Q, s'en ajoute une autre encore:

Indépendamment de l'indétermination partielle du coefficient de sensibilité γ_n, il nous est impossible, même par l'observation la plus précise de la distribution de la radiation dans le champ, d'en déduire la forme exacte de l'excitation dans la source, c. à d. de déterminer les coefficients individuels de la série de Fourier; *cette observation peut tout au plus nous fournir les données pour construire une courbe d'énergie qui représente les moyennes des carrés des amplitudes de grands nombres de termes successifs dans la série.* Il est vrai que le nombre des carrés qui interviennent dans une même moyenne est d'autant plus petit que le pouvoir résolvant de

l'appareil employé est plus grand; il reste néanmoins toujours *très grand* en vertu de la restriction principielle à laquelle ce pouvoir doit être soumis, si l'on veut que le développement de Fourier soit applicable.

VII.

Sur l'image produite par diffraction a travers une fente,

par

C. H. WIND[1].

Pour une discussion des résultats des expériences sur la diffraction des rayons de Röntgen, je me suis construit une espèce de dessin topografique des intensités lumineuses dans l'image par diffraction d'une fente qui va en se rétrécissant de haut en bas suivant une loi linéaire, la source étant un point émettant de la lumière homogène.



Fig. 20.

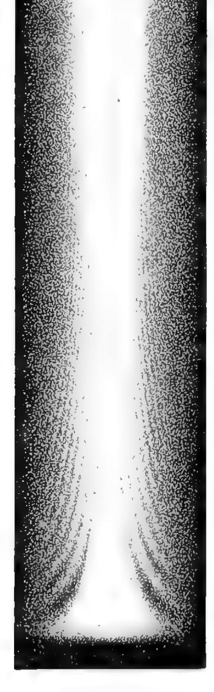


Fig. 21.

L'aspect général d'une pareille image est rendu par les figg. 20 et 21, qui sont des copies aussi fidèles que possible d'épreuves photographiques obtenues dans des conditions qui se rapprochaient assez bien de celles mentionnées. L'épreuve de la fig. 20 a été obtenue par une courte exposition, tandis que pour celle de la fig. 21 le temps de pose a été relativement long; la conséquence en est que la fig. 20 fait bien voir les détails

[1]) Traduit de *Physik. Zeitschr.*, 2, 265—267, 1901.

dans la région où l'intensité lumineuse est forte, tandis que la fig. 21 montre les détails des parties faiblement éclairées.

La fig. 22 est la reproduction d'un dessin que j'ai construit d'après des mesures aussi précises que possible, effectuées sur une spirale de CORNU [1]) que j'ai tracée sur une plaque de verre noir et mat.

Les droites *aa*, tracées en trait plein, représentent les limites de la projection géométrique de la fente sur le plan d'observation. Si la propagation de la lumière était rigoureusement rectiligne, il n'y aurait

[1]) Cette spirale a été construite, pour servir à l'enseignement aussi bien qu'à des recherches, au moyen des tableaux des intégrales de FRESNEL dressés par GILBERT (*Mém. cour. de l'Ac. de Brux.*, 31, 51, 1862). Elle a été gravée au diamant dans une plaque de verre noir et mat de 1 m^2. de grandeur (fournie par M. A. N. BOUVY à Amsterdam), après que j'y eus marqué les points correspondants aux nombres de GILBERT à l'aide d'un cercle divisé portant un bras muni d'une vis micrométrique et d'un vernier. Comme unité pour les abscisses et les ordonnées j'ai pris une longueur de 50 cm. Comme les nombres de GILBERT sont à 4 décimales, on voit qu'une unité du dernier ordre correspond à 0,05 mm. sur le tracé. Il était possible de donner au bras mobile une longueur exacte à 0,1 mm. près; néanmoins, plusieurs causes ont fait qu' en général pour les points du tracé l'exactitude n' atteint en moyenne que $^1/_4$ mm., soit 5 unités du dernier ordre dans les nombres de GILBERT. Entre deux points consécutifs j'ai calculé chaque fois la valeur du moyen rayon de courbure et j'ai réuni les deux points au moyen d'un arc de cercle, tracé également à l'aide du cercle divisé.

En faisant cette construction je me suis aperçu qu'il se trouve deux erreurs dans les tableaux de GILBERT; j'ai reconnu que la valeur 0,1441 de l'intégrale du sinus pour $v = 0,65$ et la valeur 0,3363 de l'intégrale du cosinus pour $v = 1,8$ sont très inexactes, et peuvent être remplacées avec avantage respectivement par 0,1393 et 0,3337.

Outre une spirale complète que l'on peut utiliser, d'après CORNU (*Journ. de Phys.*, 3, 5 et 44, 1874) pour l'étude de l'image par diffraction d'une fente, j'ai construit aussi, pour l'étude de l'image par diffraction d'une aiguille (voir MACÉ DE LÉPINAY, *Journ. de Phys.*, (2), 3, 11, 1884) une seconde spirale ayant avec la première un point asymptotique commun; de cette deuxième spirale je n'ai construit que la moitié. Pour les rendre visibles à grande distance, j'ai recouvert les spirales, au tire-ligne, d'un trait large d'un demi-millimètre à peu près, l'une en blanc, l'autre en rouge; je me suis servi à cet effet du „Cremserweiss" et du „Chines. Zinnober" de GÜNTHER WAGNER („Künstler-Oelfarben") délayés dans de l'huile de lin.

La plaque de verre fut enfin encadrée dans un châssis en bois, d'où la face portant le tracé ressortait de quelques millimètres.

Pour faire des mesures exactes au moyen de ces spirales j'ai employé une échelle de verre, transparente, divisée en millimètres.

absolument aucune clarté en dehors de ces limites, tandis que l'éclairement serait uniforme entre ces limites et y aurait une intensité que nous appellerons normale.



Fig. 22.

Les courbes tracées en trait plein ont été construites à l'aide des mesures effectuées sur la spirale et représentent les lignes suivant

lesquelles l'intensité de l'éclairement est constant dans l'image de diffraction. Les nombres expriment l'intensité le long de ces lignes avec l'intensité normale comme unité. Les courbes de la figure ont été choisies de telle façon que non les intensités lumineuses elles-mêmes, mais leurs racines carrées constituent les termes d'une progression arithmétique.

Les courbes tracées en —·—·—·— représentent les maxima et les courbes en — — — — les minima d'intensité lumineuse. La droite médiane de la figure est, pour la plus grande partie, une ligne d'intensité maximale, et pour une petite partie seulement une ligne d'intensité minimale.

J'ai encore représenté une partie d'une ligne d'intensité constante présentant deux points doubles; la figure présente en outre trois points singuliers où des courbes d'intensité maxima et minima se rencontrent.

Les principales particularités de l'image par diffraction d'une fente qui se rétrécit suivant une loi linéaire, que l'on peut déduire de cette figure 22, peuvent être très nettement reconnues dans les figures 20 et 21.

Sur la droite médiane de la fig. 22 j'ai indiqué les points où la largeur tabulaire de la fente (d'après la notation de FRESNEL), c. à d. la grandeur

$$v = s\sqrt{\frac{2(a+b)}{ab\lambda}},$$

s représentant la vraie largeur,
a la distance de la fente à la source lumineuse,
b la distance de la fente au plan d'observation,
et λ la longueur d'onde,

atteint respectivement les valeurs 1, 2 et 3.

La fig. 22 permet, comme on voit, de déterminer immédiatement quelle est la distribution de l'intensité lumineuse dans l'image produite par diffraction de FRESNEL à travers une fente étroite, quand la source lumineuse est infiniment petite et homogène. Les valeurs de s, a, b et λ étant données, on n'a qu'à calculer la valeur correspondante de v et à mener dans la figure une section horizontale par le point correspondant à cette valeur de v.

VIII.

Sur la diffraction des rayons de Röntgen,

par

C. H. WIND [1]).

Dans le travail suivant je me propose en partie de compléter et d'élucider mes considérations théoriques antérieures sur le problème de la diffraction des rayons de Röntgen, et pour une autre partie de donner un pendant au traitement du même problème par M. Sommerfeld [2]). Je désire notamment traiter trois points.

En premier lieu j'espère mettre hors de doute que les détails que nous avons reconnu, M. Haga et moi, dans l'image d'une fente fournie par les rayons X, se laissent parfaitement expliquer par une diffraction de ces rayons et qu'on peut en dériver une estimation, fût-elle un peu grossière, de leur longueur d'onde. Comme il a déjà été dit, les diverses valeurs auxquelles nous sommes arrivés pour ces longueurs d'onde ne doivent pas être interprétées en ce sens qu'il faudrait attribuer aux rayons de Röntgen un spectre proprement dit, composé de quelques raies ou bandes nettement définies, mais plutôt en ce sens que la courbe qui représente l'énergie du rayonnement présente quelques maxima plus ou moins prononcés. Or, l'aspect d'une courbe, représentant la distribution de l'énergie dans le spectre, varie considérablement suivant la fonction de λ que l'on choisit comme abscisse; en particulier les longueurs d'ondes, auxquelles correspondent les maxima, en dépendront. Dans notre cas on peut donc se demander pour quelle espèce de courbe d'énergie les maxima se rapportent aux longueurs d'onde que nous avons calculées.

En second lieu je prouverai donc dans ce travail que les valeurs trouvées se rapportent aux maxima dans une courbe d'énergie construite *en prenant comme abscisses* p. ex. *les valeurs de* $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$, *mais qu'il n'est pas permis de prendre les valeurs de* $\frac{1}{\lambda}$ *comme abscisses.* Je désire insister

[1]) Traduit de *Physik. Zeitschr.* 2, 292—298, 1901.

[2]) *Physik. Zeitschr.*, 1, 103, 1899; 2, 88, 1900.

ensuite sur ce point que ce ne sont que les lieux approchés des maxima, dans une courbe d'énergie *de cette espèce* de la source, que nos expériences nous ont permis de déterminer, et qu'il n'y a pas encore grand' chose à en déduire pour le moment relativement au mécanisme d'excitation des rayons de Röntgen.

En troisième lieu enfin je me propose de construire la courbe d'énergie de la source, dans le cas spécial où il s'agit des courtes impulsions, pour lesquelles M. Sommerfeld a traité le problème de la diffraction, indépendamment de la théorie ordinaire de la diffraction d'un rayonnement à vibrations périodiques. Nous verrons que cette courbe d'énergie est d'une telle forme qu'elle pourrait rendre compte des détails à expliquer dans les images des fentes; nous arriverons ainsi, par une voie toute différente, au même résultat que M. Sommerfeld. On remarquera toutefois, par la façon dont je traiterai la question, que l'hypothèse de M. Sommerfeld relative aux phénomènes qui se passent dans la source n'est qu'une des nombreuses suppositions que l'on peut faire à ce sujet et qui jusqu'ici pouvaient être considérées comme également plausibles.

Dans l'image d'une fente, éclairée par une source lumineuse infiniment petite et homogène, à bords rectilignes et devenant de plus en plus étroite vers le bas, les franges de diffraction sont surtout intenses dans la portion inférieure, où leur écartement est aussi le plus grand (voir p. 470). Il y a bien aussi des franges à l'intérieur de l'image, mais il n'est pas nécessaire qu'il en soit question ici.

Il est évident que les franges doivent perdre de leur netteté et peuvent même disparaître complètement, 1° quand la source lumineuse devient plus large, 2° quand les situations relatives de la source, de la fente et de la plaque ne sont pas restées complètement invariables pendant l'exposition, par suite de vibrations, 3° quand le rayonnement, au lieu d'être à peu près homogène, est tel qu'il présenterait un long spectre continu. Il faut dire que dans nos expériences avec les rayons de Röntgen ces trois causes ont pu concourir dans une certaine mesure pour rendre *invisibles* des *franges* de diffraction proprement dites.

Mais dans la partie inférieure de l'image fournie par la diffraction de la lumière homogène, ou à peu près homogène, il se présente une autre particularité à l'observation. L'image, au lieu de se terminer en pointe fine, s'étale considérablement à son extrémité (voyez p. 445). Or il est évident que, malgré l'élargissement de la source et malgré les vibrations,

ce phénomène doit s'observer du moment que dans le rayonnement quelques radiations sont plus fortement représentées que les autres. Aussi, quand M. Haga et moi nous nous fûmes vainement efforcés de réaliser avec les rayons X les franges de diffraction typiques, nous avons espéré découvrir cet *étalement*, également typique, *de l'image de la fente à son extrémité*. Et réellement nous avons réussi à obtenir enfin plusieurs épreuves où cet étalement était reconnaissable, faible il est vrai, mais net. Pour les obtenir nous avons dû faire usage de fentes dont la largeur n'était que de quelques μ seulement et dû exposer pendant 100 à 200 heures.

Le caractère général de l'image est rendu schématiquement par la fig. 23; d'abord elle se rétrécit vers le bas, jusqu' à ce qu'il se présente en deux endroits, sur une certaine étendue, les dilatations dont il vient d'être question. Mais en réalité la figure 23 doit être réduite à la moitié de la hauteur, et dans le sens horizontal on doit se la figurer à peu près deux-cents fois moins large pour avoir une idée exacte des images obtenues.



Fig. 23.

Il s'agit maintenant de trouver une méthode pour déduire de ces images les longueurs d'onde des rayons X.

Revenons à cet effet au tracé topographique de l'image par diffraction, reproduit dans le chapitre précédent (fig. 22, p. 472). Pour une *excitation simplement périodique* elle correspond à la figure que M. Sommerfeld donne pour une *impulsion* à la page 58 de la Physik. Zeitschr. 2, 1900. L'allure des courbes d'égale intensité ne manque pas de faire clairement voir l'élargissement de l'image à la pointe.

Au moyen de ce dessin il est aisé de déterminer la distribution de l'intensité sur une droite quelconque dans le plan d'observation, p. ex. sur la ligne médiane, ou sur une des lignes pointillées *b* ou *c*. On trouve ainsi que, sur la droite médiane, l'intensité augmente d'abord à partir de la pointe, qu'elle y atteint un maximum pour $v = 2{,}42$ et oscille ensuite autour de la valeur normale 1, dont elle se rapproche asymptotiquement. Dans les sections *b* et *c*, au contraire, l'intensité

atteint son premier maximum, de beaucoup le plus important, déjà tout près de la pointe (respectivement pour $v = 0{,}85^5$ et $v = 0{,}68$); puis elle présente de faibles oscillations et se rapproche asymptotiquement de l'obscurité complète, qu'elle atteint pratiquement déjà très tôt. Cette diversité de position du maximum d'éclairement sur les diverses droites menées par la pointe est elle-même une expression très nette de l'élargissement de l'image dans ce voisinage.

La moitié supérieure de la fig. 24 représente la distribution de l'inten-

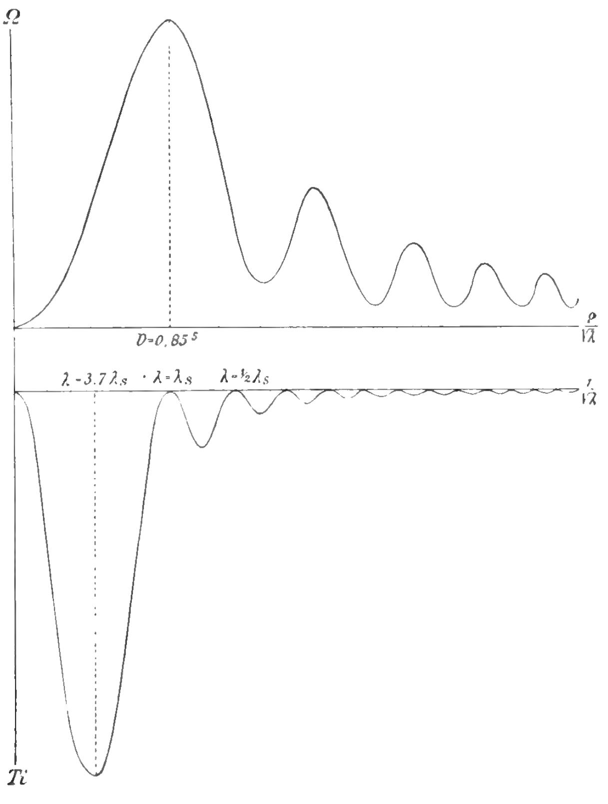


Fig. 24.

sité lumineuse sur une droite b, dont l'écartement de la ligne médiane est deux fois aussi grand que celui de a dans la figure 22. Comme abscisses j'ai pris les valeurs de la largeur tabulaire (v) de la fente qui correspondent aux différents points de la droite. Ces valeurs de v sont,

pour λ = const., proportionnelles aux distances ρ du point considéré à la pointe de la figure obtenue par projection centrale de la fente, de la source lumineuse comme centre. En effet la largeur de fente s qui correspond à un point quelconque est proportionnelle à cet éloignement ρ, et peut donc être posée égale à $\varkappa\rho$, où $\varkappa$ est une constante qui dépend de la direction de la droite b; on trouve donc (voir p. 473)

$$r = \varkappa\rho \sqrt{\frac{2\,(a+b)}{a\,b\,\lambda}}. \tag{15}$$

L'intensité d'éclairement, représentée par les ordonnées de la courbe, nous la nommerons maintenant Ω, en faisant remarquer qu'en passant du cas où la source lumineuse émet de la lumière homogène, c. à d. où l'excitation de la source est une vibration harmonique simple, au cas général où cette excitation est une fonction quelconque, cette intensité n'est autre que celle représentée autrefois (v. p. 464) par Ω_n. Toutefois, cette intensité n'apparaît pas ici comme fonction de n, mais plutôt comme fonction de r, une grandeur qui, d'après l'équation (15), est proportionnelle à $\sqrt{n}$, puisque λ est inversement proportionnel à n.

D'après les résultats des considérations mentionnées (voyez p. 468), dans le rayonnement non homogène l'intensité lumineuse moyenne en un point quelconque de la droite b est représentée par l'intégrale

$$\int_1^\infty \Omega\, I\, dn,$$

et l'intensité de l'image photographique par

$$B = T \int_{n_0}^\infty \gamma\, \Omega\, I\, dn, \tag{16}$$

où I est l'ordonnée de la courbe d'énergie de la source, dans le sens qui lui a été attribué à l'endroit cité, γ un coefficient de sensibilité et T la durée de l'exposition.

Pour rendre la dernière expression (16) propre à une discussion, il est bon d'exprimer les grandeurs sous le signe d'intégration en fonction des mêmes variables que celles par rapport auxquelles on intègre. Puis il est recommandable de se servir, à cet effet, de la variable $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$, puisque

nous savons déjà immédiatement, par la fig. 24, comment Ω dépend de cette variable. Nous commençons donc par poser

$$I\,dn = i\,d\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \qquad (17)$$

et par remarquer que $\lambda n = 2\,VT$, V étant la vitesse de propagation de la lumière; si l'on prend maintenant pour l'intervalle de temps T, introduit dans mes considérations antérieures (p. 458 etc.), la durée de l'exposition et que l'on emploie les séries de Fourier sous la deuxième forme, on trouve

$$i = 2\sqrt{VTn}\,I. \qquad (18)$$

De l'équation (14′) de la p. 469 il résulte alors

$$i = 2\sqrt{VTn}\,\overline{\alpha_n^2}, \qquad (19)$$

où α_n est le coefficient du développement en série de Fourier de la fonction d'excitation.

Une courbe qui représente graphiquement l'allure de i, nous pouvons lui donner le nom de *courbe d'énergie de la source* tout aussi bien qu'à la courbe I; ces deux courbes ne sont toutefois pas identiques, et leurs maxima ne sont pas situés aux mêmes endroits.

Malheureusement, de la relation qui existe entre γ et n ou λ il n'est pas possible de conclure autre chose que ceci: que γ s'annulle déjà pour des valeurs relativement petites de n (voir p. 465), ce qui nous donne le droit de prendre dans (16), pour limite inférieure d'intégration, une assez grande valeur de n (voir p. 468, à la fin du § 5); appelons λ_0 la valeur de λ qui correspond à cette valeur de n.

L'expression (16) peut donc être remplacée par:

$$B = T\int_{\lambda=\lambda_0}^{\lambda=0} \gamma\,\Omega\,i\,d\frac{1}{\sqrt{\lambda}}, \qquad (20)$$

et nous avons à examiner à présent de quelle façon cette expression dépend de la variable ρ qui y entre par la fonction Ω.

En effet, c'est sur cette relation que nos expériences nous donnent

quelques renseignements, puisque les épreuves photographiques que nous avons obtenues, et dont il a été question au Chap. V, laissent voir sur une droite comme b (fig. 23) un maximum (ou quelques maxima) d'action chimique. Et c'est le lieu de ces maxima, correspondant tous à de petites ouvertures de fente, qui peut être déterminé par des mesures, bien que d'une facon grossière seulement. Enfin nous voyons qu'en des points d'une droite b, qui correspondent à de grandes largeurs de fente, les épreuves ne manifestent plus aucun effet photographique (sauf une action diffuse dont nous n'avons pas à nous occuper ici).

Déterminer, en partant de données aussi peu nombreuses et au moyen de l'équation (20) seule, la forme de la courbe i de la source lumineuse, voilà évidemment un problème impossible à résoudre; à plus forte raison il faudra renoncer à en déduire avec quelque certitude la nature de l'excitation dans la source (voir p. 469). Autre chose est d'examiner si, et le cas échéant sous quelles conditions, il y a moyen de mettre d'accord avec les expériences telle ou telle hypothèse au sujet de la nature de l'excitation. C'est ce que nous allons entreprendre en prenant comme point de depart, comme l'a fait M. SOMMERFELD [1]), l'hypothèse que l'excitation est une simple impulsion, qui se produit dans l'intervalle de temps $t = t_1$ à $t = t_1 + \tau$ et se laisse exprimer par l'équation

$$f(t) = q, \tag{21}$$

où q est une constante.

En appliquant le développement en séries de FOURIER, sous la deuxième forme (p. 457, équ. 5'), nous trouvons:

$$\alpha_n = \frac{2}{T}\int_{t_1}^{t_1+\tau} q \sin n \frac{\pi t}{T}\, dt =$$

$$= \frac{4q}{n\pi} \sin n\pi \frac{\tau}{2T} \sin n\pi \frac{2t_1 + \tau}{2T}. \tag{22}$$

Nous n'avons qu'à considérer de grandes valeurs de n et calculer (voir p. 468) une valeur moyenne α_n^2 pour un nombre très grand de valeurs consécutives de n. Il est important de remarquer que les deux premiers facteurs de la dernière expression ne varient que très lentement,

[1]) *Physik. Zeitschr.*, 2, 55, 1900.

tandis que le troisième varie très rapidement avec n, de sorte que nous pouvons poser:

$$\overline{x_n^2} = \left(\frac{4q}{n\pi} \sin n\pi \frac{\tau}{2T}\right)^2 \overline{\sin^2 n\pi \frac{2t_1 + \tau}{T}}. \tag{23}$$

Dans le second membre de cette équation le deuxième facteur peut être posé égal à $^1/_2$, puisque l'argument de $\sin^2$ qui correspond à chaque valeur moyenne est distribué assez régulièrement sur toute la circonférence [1]).

Substituons maintenant cette expression (23) dans (19) et exprimons n en fonction de λ; après multiplication par T il vient, en posant en outre $V\tau = \lambda_s$ et omettant les traits de médiation:

$$Ti = 4\sqrt{2}\, V q^2 \tau^2 \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \left(\frac{\sin \pi \frac{\lambda_s}{\lambda}}{\pi \frac{\lambda_s}{\lambda}}\right)^2. \tag{24}$$

La façon dont la grandeur i (ou Ti) dépend de l'argument $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ est représentée graphiquement par la courbe inférieure de la fig. 24. On peut donc nommer cette courbe une courbe d'énergie de l'impulsion de SOMMERFELD. Elle a son maximum au point où $tg\, \pi \frac{\lambda_s}{\lambda} = \frac{4}{3} \pi \frac{\lambda_s}{\lambda}$, c. à d. à peu près là où

$$\lambda = 3{,}7\ \lambda_s\ ^{2)}. \tag{25}$$

(λ_s est cette grandeur $V\tau$ à laquelle M. SOMMERFELD a donné le nom de „largeur" (Breite) de l'impulsion et qui, d'après ses développements, répond en quelque sorte à la longueur d'onde des phénomènes périodiques).

---

[1]) Quand un cercle est divisé en parties égales par plus de deux rayons, la moyenne arithmétique des carrés des sinus des angles que ces rayons forment avec un rayon quelconque est égale à $^1/_2$.

[2]) Il n'est pas inutile de faire remarquer que la courbe d'énergie dont l'abscisse serait n, c. à d. $\frac{1}{\lambda}$, et qui aurait par conséquent I (c. à d. le second membre de (23)) comme ordonnée, présenterait son maximum principal à $\lambda = \infty$ (comp. les mots en italique à la page 474.)

Il s'agit à présent d'examiner si, avec une telle forme de la courbe d'énergie, la grandeur B peut, en vertu de l'équation (20), dépendre de ρ d'une manière compatible avec les expériences. A cet effet nous devons considérer la fig. 24 d'un peu plus près. Les ordonnées de la courbe supérieure représentent, à une certaine échelle, les valeurs de Ω, et les abscisses celles de $\frac{\rho}{\sqrt{\lambda}}$. Si nous raccourcissons donc les abscisses dans le rapport $\rho : 1$, elles donnent les valeurs de $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$. Figurons-nous maintenant que cette transformation ait été appliquée à la fig. 24; après cette opération les ordonnées des deux courbes, supérieure et inférieure, qui correspondent aux mêmes abscisses, correspondront aussi à des valeurs égales de $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$; nous pourrons alors trouver la valeur de B en multipliant chaque élément de l'axe des abscisses d'abord par γ, puis par les ordonnées correspondantes des deux courbes, et en intégrant. Mais par cette transformation la courbe Ω de la fig. 24 est comprimée dans le sens horizontal dans un rapport proportionnel à ρ; voilà pourquoi l'intégrale dépend de ρ. Si, à partir de ce moment, nous ne nous occupons plus de la variabilité de γ, qui nous est d'ailleurs presque complètement inconnue, nous voyons immédiatement qu'il y a un domaine, mais un domaine assez restreint, de valeurs de ρ dans lequel l'intégrale prend des valeurs, par rapport auxquelles celles qui correspondent aux autres valeurs de ρ sont tout à fait négligeables. Ce domaine est évidemment celui des valeurs de ρ pour lesquelles la transformation à appliquer à la fig. 24 amène l'ordonnée maxima de la courbe Ω à peu près au même endroit de l'axe des abscisses que celle de la courbe i.

Ces ordonnées maxima correspondent *exactement* à la même abscisse quand on a en même temps $v = 0{,}85^5$ et $\lambda = 3{,}7\ \lambda_s$, ce qui constitue une condition pour ρ, ou encore mieux pour la largeur de la fente s. On trouve une expression pour cette condition en remplaçant dans l'équation (15) $\alpha\rho$ par s, v par $0{,}85^5$ et λ par $3{,}7\ \lambda_s$. Il vient ainsi:

$$0{,}85^5 = s\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{ab\,.\,3{,}7\,\lambda_s}}. \tag{26}$$

Voilà donc une équation pour la largeur de la fente s pour laquelle — ou plutôt dans le voisinage de laquelle — on peut s'attendre à trouver,

sur la droite b de l'image par diffraction, un *maximum* d'action; tandis que pour des largeurs de fente fort différentes l'action sera beaucoup moins forte.

S'il n'y avait donc, dans l'image par diffraction offerte par l'expérience, qu'*un seul* élargissement, ce fait serait qualitativement compatible avec l'hypothèse de l'impulsion; et, celle-ci admise, la „largeur de l'impulsion" pourrait être déduite, d'une façon grossière du moins, de la largeur de fente pour laquelle la dilatation de l'image serait la plus forte (c'est pratiquement la même que celle pour laquelle on observe le maximum sur la droite b), ainsi que des valeurs de a et b. Si nous résolvons l'équation (26) par rapport à λ_s, il vient

$$3{,}7\ \lambda_s = \frac{2\, s^2 (a+b)}{ab\,.\,0{,}73}\,; \tag{27}$$

si nous empruntons d'autre part aux expériences de MM. Haga et Wind (voir Chap. V, p. 453, exp. n°. 2) les valeurs $a = b = 75$ cm., $s = 7\ \mu$, nous trouvons approximativement

$$3{,}7\ \lambda_s = 3{,}5\ \ 10^{-8},\ \text{d'où}\ \lambda_s = 0{,}1\ \mu\mu.$$

Ce résultat s'accorde d'une façon tout à fait satisfaisante avec le résultat final de M. Sommerfeld, savoir 0,13 $\mu\mu$ [1]).

Demandons-nous maintenant s'il y a encore d'autres hypothèses compatibles avec l'expérience. En y songeant nous trouvons qu'avec des excitations de toute autre nature il doit se présenter dans l'image de la fente un élargissement semblable, dès que la courbe i de l'excitation présente quelque part un maximum bien prononcé. On voit donc *que cette dernière circonstance est à peu près tout ce que l'on peut conclure de l'expérience, et qu'en général ce n'est en somme que la longueur d'onde qui correspond à ce maximum de la courbe i que l'on peut déduire, et encore d'une façon grossière seulement, des observations.* Cette longueur d'onde peut d'ailleurs être égalée en général au second membre de (27) [2]).

---

[1]) *Physik. Zeitschr.*, 2, 60, 1900.

[2]) Dans nos calculs précédents (Chap. V, p. 450) M. Haga et moi, nous basant sur d'autres considérations, nous avons fait usage d'une formule analogue, avec la valeur $v = 1{,}3$ au lieu de 0,73, mais aussi en introduisant pour s la largeur de fente correspondant au *commencement* des élargissements et non au *maximum*; il en résulte que les nombres trouvés alors devraient être multipliés par $^3/_2$ environ pour donner les valeurs de la longueur d'onde dans le sens du texte actuel.

Il est presque inutile de dire que l'on peut imaginer mainte espèce de mécanisme, pouvant fournir une courbe i qui présente un maximum bien prononcé pour une longueur d'onde de l'ordre 0,4 à 0,01 $\mu\mu$.

A titre d'exemple, je veux encore exposer brièvement quelle serait l'allure de la courbe i si l'excitation, au lieu de consister en une impulsion unique, comme l'admet M. SOMMERFELD, était consituée par une série de chocs très nombreux et irréguliers. En recourant aux développements de FOURIER, calculant x_n^2 etc., on trouve ce qui suit.

Chaque impulsion fournit à la valeur de Ti un terme comme le second membre de (24), chacun avec sa propre valeur de q, τ et λ_s. Si tous les chocs ont la même durée, c. à d. si tous les τ et λ_s sont les mêmes, la courbe i conserve exactement la forme représentée fig. 24, avec cette différence toutefois que toutes les ordonnées doivent être augmentées dans un même rapport; mais, si l'excitation est composée d'impulsions dont les largeurs sont très différentes, la courbe i présentera, il est vrai, encore un maximum principal, — correspondant à peu près à 3,7 fois une certaine moyenne entre les largeurs des impulsions —, mais il n'y aura plus d'autres maxima ou minima, et la courbe se rapprochera de l'axe des abscisses d'une manière continue.

Il me reste encore à dire un mot pour expliquer les élargissements *multiples* de l'image par diffraction. Il est clair que ces dilatations indiquent l'existence de plusieurs maxima dans la courbe i qui se manifestent séparément (ce qui dans l'hypothèse de M. SOMMERFELD, étendue comme il vient d'être dit en dernier lieu, reviendrait à dire qu'il y aurait plusieurs séries d'impulsions avec des largeurs moyennes différentes). Que ces divers maxima de la courbe i appartiennent à des périodes différentes de la durée d'exposition est fort bien possible, vu la longue durée des expériences; il n'est toutefois pas encore prouvé expérimentalement que c'est là la vraie cause, ni que c'est la seule explication possible.

IX.

Nouvelles expériences sur la diffraction des rayons X,

PAR

H. HAGA et C. H. WIND [1].

Dans nos premières expériences sur la diffraction des rayons X, les rayons traversaient une première fente étroite et tombaient d'abord sur une seconde fente, en forme de coin, puis sur une plaque photographique. L'image de la fente n'avait pas la forme qu'elle devrait avoir si la propagation était rigoureusement rectiligne, mais elle présentait des élargissements qui ont permis d'estimer la grandeur de la longueur d'onde. Nous avons trouvé ainsi que la longueur d'onde était de l'ordre de grandeur 0,1 $\mu\mu$.

Au congrès de Physiciens Allemands, tenu à Hambourg au mois de septembre 1901, M. le Dr. Walter a fait des objections [2]) contre nos expériences. Il avait arrangé les siennes d'une façon semblable aux nôtres, mais avait pris des précautions encore plus grandes pour assurer la fixité de l'installation des fentes et de la plaque photographique; de plus il avait employé un appareil de Röntgen plus puissant. M. Walter n'obtint que des images de même forme que la seconde fente; il attribua nos élargissements à des irrégularités produites dans la plaque photographique par un trop long développement.

Ces résultats négatifs nous engagèrent à reprendre nos recherches, surtout que nous disposions maintenant de moyens beaucoup plus parfaits que la première fois. Nous sommes parvenus à obtenir, plus distinctement encore que dans nos premières expériences, des phénomènes de diffraction, de sorte qu'il n'est plus permis, à notre avis, de douter du caractère des rayons de Röntgen comme perturbations de l'équilibre dans l'éther.

En principe nous n'avons rien changé à notre méthode d'investigation, mais, profitant de l'expérience acquise par M. Walter et par nous-mêmes, nous y avons à certains points de vue apporté des améliorations.

---

[1]) Traduit de *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 27 sept. 1902.

[2]) *Physik. Zeitschr.*, 3, 137, 1902.

Sur la face supérieure, large de 5,5 cm., d'une poutrelle en fer dont la section avait la forme d'un I, longue de 2 m. et haute de 12,5 cm., nous avons vissé à l'une des extrémités, et à 75 et 150 cm. de cette extrémité, des pièces de fer à angle droit de 3,5 sur 4 et 3 mm. d'épaisseur: ces pièces étaient placées avec leur arête perpendiculaire à la longueur de la poutre et le côté de 3,5 cm. vertical. Cette installation est représentée sur la fig. 25; on y voit les deux premières pièces angulaires. Les côtés verticaux de ces pièces portaient des plaques de cuivre, hautes de 12 cm., larges de 10 et épaisses de 4 mm. Au milieu de la plaque I se trouvait la première fente, au milieu de la plaque II la fente diffringente cunéiforme; enfin la plaque photographique [1]), couverte d'une enveloppe noire, était serrée contre la plaque III. Pendant les expériences, les deux dernières plaques de cuivre étaient enfermées dans une boîte de plomb oblongue qui devait empêcher la plaque d'être voilée par des rayons de RÖNTGEN rendus diffus par l'air, ou par des rayons secondaires.

La poutrelle était fixée au moyen de gipse à deux dalles en pierre de taille portées par des colonnes en pierre de taille; ces colonnes étaient posées sur un solide pilier; ce même pilier portait encore une dernière colonne avec dalle sur laquelle reposait le tube de RÖNTGEN, entouré d'une grande cage en plomb de 2 mm. d'épaisseur; seule la face postérieure de cette cage était ouverte pour l'adduction des électrodes de la bobine de RUHMKORFF, tandis que la face antérieure était munie d'une petite ouverture, à la hauteur de la première fente, pour permettre le passage des rayons de RÖNTGEN. La première fente était formée par deux petites plaques de platine, épaisses de 2 mm. et hautes de 2 cm.; un petit écran en plomb n'en laissait libre que la partie moyenne, sur une hauteur de 4 mm.; la largeur de cette fente était de 15 μ. La fente diffringente était formée de deux plaques de platine, épaisses de $^1/_2$ mm. et hautes de 4 cm.; à l'extrémité supérieure elle était large de 25 μ, et elle se terminait en pointe à l'extrémité inférieure. Les plaques de platine étaient travaillées avec le plus grand soin. Comme dans nos premières expériences, les lèvres des fentes étaient partout également épaisses, au lieu d'être biseautées du côté de la fente comme dans les expériences avec la lumière ordinaire.

Pour obtenir les rayons de RÖNTGEN nous avons fait usage d'un

[1]) Nous nous sommes servis des „Röntgenplatten" de M. SCHLEUSSNER.

inducteur de Ruhmkorff fabriqué par Siemens et Halske, donnant des étincelles de 60 cm., dont la bobine primaire se composait de 4 fils. L'inducteur était excité à l'aide d'un interrupteur de Wehnelt et le courant provenait d'une batterie d'accumulateurs de 110 volts. Nous nous sommes servis exclusivement des derniers tubes Röntgen, fournis par M. Müller à Hambourg, dont l'anticathode est refroidie par un bain d'eau.

Plus que jamais nous avons pris soin de donner aux deux fentes exactement la même direction, une opération particulièrement délicate, vu la profondeur considérable des fentes en comparaison de leur largeur, qui était si faible que par suite de la diffraction il n'était pas possible de se servir de la lumière ordinaire pour déterminer la direction de la fente. Voilà pourquoi nous avons dû recourir aux rayons X eux-mêmes pour l'orientation des fentes. Mais ici aussi la faible largeur des fentes rendait si faible le faisceau émergent que, dans le cas de la première fente, large de 15 μ, ce faisceau ne pouvait être observé que dans l'obscurité complète et avec des yeux bien reposés sur un écran fluorescent, placé à l'endroit où cette observation devait avoir lieu, notamment dans le voisinage de la deuxième fente. Le faisceau de rayons traversant la portion de la *deuxième* fente la plus importante pour les expériences, où la largeur était d'environ 5 μ, n'a pu être observé, à quelque distance de cette fente, que par l'impression qu'il produisait sur une plaque sensible après une longue exposition (4 heures). Pour déduire de cette impression un caractère pouvant servir à déterminer la direction de la deuxième fente, nous avons placé une petite lamelle de cuivre un peu au-dessus de la première fente, comme on peut le voir sur la figure; dans cette lamelle, qui était portée par un bras fixé à la plaque II, nous avons percé, à côté les unes des autres, quelques séries verticales d'ouvertures différentes par leur nombre et leur grandeur. Nous avons placé alors le tube de Röntgen en b, derrière la plaque II, et la plaque photographique entre la lamelle de cuivre et la plaque I; un petit écran en plomb ne laissait libre que la portion à examiner de la deuxième fente. Sur l'impression photographique on voyait une ou deux des rangées de trous et il était facile de déduire de là quelle portion de la lamelle était dans l'axe de la deuxième fente. Au moyen de cette indication il était aisé de déplacer la plaque II, avec la pièce angulaire qui lui servait de support, — les trous dans cette pièce étaient un peu plus grands que les sections des vis —, de telle manière que la région ainsi

déterminée de la lamelle, vue du milieu de la deuxième fente, vint se placer exactement au-dessus de la première fente. Comme la plaque I était mobile autour d'un axe passant par la première fente, cette dernière pouvait maintenant être dirigée de telle façon, que les rayons provenant d'un tube de Röntgen placé en *a* (voir la figure) tombaient sur la deuxième fente, ce dont on pouvait s'assurer à l'aide d'un écran fluorescent. Pendant les expériences de diffraction proprement dites nous avons contrôlé de temps en temps la position du tube et nous l'avons corrigée quand cela était nécessaire.

Les dimensions des deux fentes ont été déterminées par des épreuves obtenues en plaçant, l'une fois la plaque photographique *immédiatement* derrière la plaque II et le tube de Röntgen en *a*, l'autre fois la plaque photographique en *a*, contre la plaque I, et le tube de Röntgen en *b*; la deuxième fente a été mesurée deux fois, la première fois avant les expériences (le 10 avril 1902, épr. n°. 1), la seconde fois après (le 23 août, épr. n°. 2).

Ainsi que nous l'avons déjà dit, nous nous sommes servis comme source de rayons X exclusivement des tubes autorégulateurs de Müller avec refroidissement à l'eau; mais bien que ces tubes fonctionnassent à merveille et fussent excellents pour les usages ordinaires, notamment en médecine, il n'y avait que quelques exemplaires qui satisfaisaient aux exigences extraordinaires de nos recherches. Il nous fallait en effet des tubes „mous", qui gardaient cette propriété des heures durant, malgré un fonctionnement tellement intense que l'eau servant au refroidissement était continuellement en ébullition; aussi la plupart des tubes devenaient-ils durs au bout d'une dizaine d'heures; et quand la décharge se produisait vers les parois de la cage de plomb nous devions prendre un autre tube.

Nous avons obtenu pourtant trois épreuves très réussies, que nous distinguerons comme *A*, *B* et *C*.

A; obtenue le 7 et le 8 mai après une exposition de $9\frac{1}{2}$ heures, principalement à l'aide d'un excellent tube, fournissant des rayons très puissants et très mou; nous avons développé pendant trois quarts d'heure dans 200 cm^3. de glycine, dans le rapport de 1 à 5. [1])

B; 8, 9, 10 et 12 juillet; durée de l'exposition 31 heures; deux tubes ont été employés, dont l'un resta mou pendant 4 heures et devint dur

[1]) Vogel's Taschenbuch, 1901, p. 128.

ensuite, tandis que l'autre fut dur tout le temps; le développement, à l'aide de glycine 1 : 5, dura un quart d'heure.

C; 14, 15, 16, 17 et 18 août; durée d'exposition 40 heures; deux tubes ont été employés, dont l'un fonctionna pendant 10 heures et était assez dur, tandis que l'autre était un très bon tube qui resta mou jusqu'au bout; nous avons développé pendant 10 minutes à la glycine 1 : 6.

Les trois épreuves n'étaient voilées que faiblement.

Afin de pouvoir déterminer la largeur de la portion de la fente diffringente traversée par les rayons qui avaient produit une impression en un certain point de la plaque photographique, nous avons, comme dans nos premières recherches, percé trois petits trous circulaires (un à chaque extrémité et un au milieu) dans une des lèvres de la seconde fente et tout près de celle-ci. Les épreuves nos. 1 et 2, servant à mesurer l'ouverture de la seconde fente, laissent donc voir de petites images circulaires; ces images sont allongées sur les épreuves *A*, *B* et *C*. (Les rayons traversant ces fines ouvertures reproduisaient sur la plaque la portion efficace de l'anticathode, limitée par la largeur de la première fente; or, on pouvait déduire des images allongées que cette portion efficace n'avait que 2 mm. de hauteur). Les distances des milieux de ces images étaient partagées en un certain nombre de parties égales à l'aide d'une machine à diviser, de sorte que les traits correspondants indiquaient des points correspondants de la fente et de son image.

Pour la mesure des nos. 1 et 2 nous avons employé l'objectif *D* et l'oculaire de mesure 2, dont une division du micromètre correspondait à 3,6 μ.

Pour faire des mesures de l'image sur les épreuves *A*, *B* et *C*, nous nous sommes servis comme objectif du „microplanar" I[a], 2 et comme oculaire de l'oculaire compensateur 6; une division du micromètre-oculaire correspond à 55 μ, et le grossissement est de 27 diamètres quand la distance de l'image est de 25 cm.

Le tableau suivant contient, pour les traits de division consécutifs, indiqués par leurs numéros dans la première colonne:

dans la colonne 2: la moyenne des valeurs trouvées pour la largeur de la deuxième fente, au moyen de nos. 1 et 2, exprimée en microns;

dans la colonne 3: le double de la largeur de la deuxième fente, augmentée de la largeur de la première fente (15 μ), c. à d. la largeur théorique de l'image sans diffraction, puisque la distance de la plaque

photographique à la première fente était double de la distance entre les deux fentes;

dans les colonnes 4, 5 et 6: les largeurs de l'image de la fente mesurées respectivement sur *A*, *B* et *C*, exprimées en divisions du micromètre-oculaire (1 div. = 55 μ);

dans la colonne 7: la largeur moyenne de l'image en microns (en nombre rond).

Numéro du trait.	Largeur de la deuxième fente.	Largeur théorique de la fente sans diffraction.	Largeur mesurée.			
			A.	B.	C.	moyenne
1	27 μ	69 μ	1,0	1,0	1,0	55 μ
2	22,5	60	0,85	0,85	0,9	50
3	19,5	54	0,75	0,75	0,8	40
4	18	51	0,6	0,7	0,7	40
5	17	49	0,55	0,7	0,7	35
6	16	47	0,45	0,65	0,65	30
7	14	43	0,4	0,6	0,65	30
8	12	39	0,35	0,5	0,6	25
9	9,5	34	0,3	0,4	0,6	25
10	8	31	0,3	0,35	0,5	20
11	6	27	0,4	0,4	0,55	
11 ½			0,6	0,45	0,6	
12	4	23	1	0,45	0,7	
12 ½			± 1 ½	0,8	± 1 ½	
13	3,5	22		± 1 ½		

Pour bien juger de ces nombres, on ne peut pas perdre de vue que, par suite de la largeur de la première fente, l'image de la seconde n'est pas nettement délimitée mais est dégradée sur les bords; il en résulte une incertitude dans les mesures, qui fait que différents observateurs et même un seul observateur, quand il répète ses mesures, ne trouvent

pas exactement les mêmes nombres. Nous avons néanmoins reconnu qu'en toutes circonstances, pour la portion *large* de la deuxième fente, les nombres donnés dans la 3e colonne étaient plus grands que les nombres correspondants dans la dernière, ainsi qu'on le voit au tableau. Or, les nombres de la troisième colonne nous font connaître la largeur théorique de la fente, dans l'hypothèse que les plaques aient été impressionnées jusqu'à l'extrême bord par les rayons auxquels elles ont été exposées, et qu'il ne se soit produit ni diffraction, ni vibration, ni déplacement, ni irradiation photographique; les trois dernières causes auraient pu produire un *élargissement*, mais cet élargissement aurait nécessairement été surtout notable là où l'action a été la plus forte, c. à d. précisément dans la portion *large* de la fente. Et comme nous n'observons pas d'élargissement dans cette région, il est impossible d'attribuer à ces trois causes les élargissements en pinceau que l'on constate, sur les trois épreuves, dans la portion étroite de la fente, et dont la largeur est deux à trois fois aussi grande que la largeur théorique. Un pareil élargissement peut être précisément la conséquence d'une diffraction; aussi considérons-nous nos trois radiographies, à défaut d'autre explication, comme autant de preuves de l'existence d'une diffraction *des rayons de* Röntgen.

A l'aide d'un microplanar nous avons fait des agrandissements des parties les plus importantes des épreuves n°. 1. *A*, *B* et *C*; sur ces agrandissements on peut voir nettement, mais pas aussi distinctement que sous le microscope, l'élargissement de l'image de la fente; la difficulté qu'il y avait à bien reproduire ces agrandissements nous a retenu de les publier, mais nous sommes pleinement disposés à les envoyer à quiconque désirerait en prendre connaissance.

Il nous reste encore à estimer les longueurs d'onde qui sont entrées en jeu. On peut y arriver de plusieurs manières, mais de toute façon on ne peut arriver qu'à une évaluation très grossière, puisque d'une part nous ignorons la véritable nature du phénomène de radiation, qui n'est certainement pas purement périodique, ce qui fait que nous ne savons pas avec quel type d'image par diffraction nos épreuves doivent être comparées, et que d'autre part il est très difficile de déterminer la signification physique exacte des limites de l'image sur lesquelles nous avons pointé. Mais du moment que nous sommes obligés de nous contenter d'une estimation très grossière, il est assez indifférent, pour le résultat, que nous employions l'une ou l'autre des

méthodes déjà indiquées antérieurement [1]); il est donc recommandable de recourir à la plus simple, qui est bien celle que nous avons suivie dans les calculs relatifs à nos premières recherches, et qui consiste à poser égale à 1,3 la largeur tabulaire v_s de la fente, à l'endroit où l'élargissement commence à se présenter dans l'image. Quand le rayonnement est purement périodique, la relation qui existe entre cette largeur tabulaire, la longueur d'onde, la largeur linéaire, ainsi que les distances connues a et b, est

$$v_s = s\sqrt{\frac{2(a+b)}{ab\lambda}} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{s^2}{{v_s}^2}\frac{2(a+b)}{ab}.$$

Comme dans nos expériences a et b étaient 75 cm., nous obtenons par substitution de la valeur de v_s:

$$\lambda = 0{,}032\ s^2.$$

D'après le tableau précédent, la largeur s de la fente, à l'endroit où l'image commence à s'élargir, est respectivement de 7, 4 et 6 μ pour les trois épreuves A, B et C. Nous déduisons donc de là, dans l'hypothèse que le rayonnement était purement périodique,

pour les épreuves	A,	B,	C,
les longueurs d'onde	0,16	0,05	0,12 $\mu\mu$.

Le rayonnement n'étant à coup sûr pas purement périodique, ces valeurs ne peuvent être considérées que comme des estimations des longueurs d'onde qui étaient le plus en évidence dans les courbes d'énergie [2]) des rayons de Röntgen relatives aux trois expériences.

Il y a encore lieu de remarquer que, si l'on ne peut pas attacher trop d'importance à la grandeur absolue de ces trois valeurs de λ, du moins la différence qui existe entre les trois, et que l'on reconnaît assez distinctement par la comparaison directe des trois épreuves, est probablement réelle et pourrait bien provenir de la différence de dureté des tubes employés. Car, ainsi que nous l'avons dit plus haut, les tubes

[1]) Voir Chap. V et VII. Voir aussi Sommerfeld, *Physik. Zeitschr.*, 1, 105, 1900 et 2, 58, 1900, *Zeitschr. f. Math. und Physik.*, 46, 11, 1901.

[2]) Voir Chap. VIII.

employés pour l'épreuve *B* se caractérisaient par une dureté plus forte que les autres, qui étaient assez mous.

Remarquons encore que les valeurs de λ que nous venons de trouver ici sont du même ordre de grandeur que celles obtenus dans nos premières expériences.

Nous voulons enfin insister une dernière fois sur ce point, que ce que nous considérons comme résultat principal de nos recherches, c'est qu'elles ont fourni la preuve que les rayons de Röntgen doivent être considérés comme un phénomène de rayonnement dans l'éther.

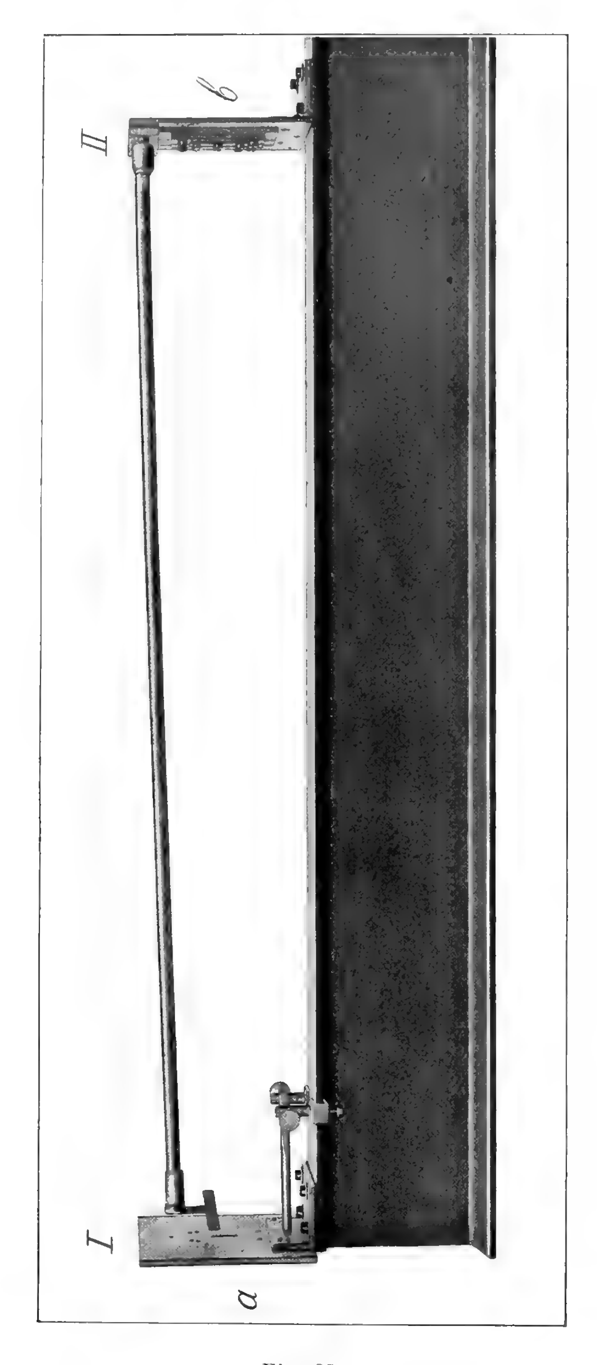


Fig. 25.

La diffraction des rayons de Röntgen, par H. Haga et C. H. Wind.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1903.

La 151e assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences fut honorée par la présence de Son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, Protecteur de la Société; plus de quatre-vingt directeurs et membres y assistèrent. En ouvrant la séance le président, M^{e}. G. van Tienhoven, remercia Son Altesse Royale, au nom des directeurs et membres, pour l'intérêt qu'Il avait si clairement témoigné.

Après avoir commémoré les pertes que la Société avait subies dans l'année écoulée, savoir: les Directeurs P. Bierens de Haan, W. J. Geertsema et M^{e}. C. J. E. Comte van Bylandt, les membres nationaux J. F. W. Conrad, le D^{r}. A. W. M. van Hasselt, le D^{r}. T. Zaayer et le D^{r}. N. Beets, et les membres étrangers R. Virchow et H. Wild, le président souhaita en particulier la bienvenue à MM. les Directeurs: Jhr. P. J. Vegelin van Claerbergen, M^{e}. T. C. M. Asser, D. Laan, M^{e}. M. Tydeman, D. J. van Houten, le D^{r}. J. Nieuwenhuyzen Kruseman, A. K. P. F. L. van Hasselt, M^{e}. H. J. D. D. Enschedé, M^{e}. W. Th. Pahud de Mortanges, Jhr. M^{e}. A. Prins van Westdorpe, ainsi qu'aux membres: P. J. Blok, A. E. J. Holwerda, P. D. Chantepie de la Saussaye, F. A. F. C. Went, P. J. van der Stok, E. Dubois, J. W. Moll, J. W. van Wijhe, L. Roozenburg, G. J. W. Bremer, J. C. Ramaer, M. Greshoff et J. F. Eykman, qui assistaient à l'assemblée pour la première fois.

En donnant l'aperçu des travaux de la Société pendant l'année écoulée le Secrétaire, M. le Dr. J. Bosscha, fit savoir que la commission, nommée l'année précédente pour diriger les recherches relatives à une installation peu coûteuse de paratonnerres, surtout à l'usage des habitations à la campagne, avait chargé M. le Dr. D. van Gulik, professeur à l'institut agricole de Wageningen, de rassembler les données nécessaires. Il rappela que ces recherches étaient entreprises sur l'avis d'un bourgmestre vigilant du Brabant Septentrional, M. C. van Mensch de Dinteloord qui, ayant rapporté que depuis qu'il exerçait ses fonctions de bourgmestre quatre fermes de sa commune avaient été détruites par la foudre, avait adressé aux Curateurs de l'Institut Météorologique cette question, s'il n'y avait pas moyen de combattre le préjugé, surtout répandu à la campagne, d'après lequel un paratonnerre, n'offrant pas une certitude absolue de protection, et qui ne serait donc pas établi à grands frais, serait plutôt dangereux. M. van Gulik avait déjà émis sur ce sujet un rapport détaillé et l'avait déposé entre les mains des membres de la commission MM. H. A. Lorentz, H. Haga et C. H. Wind; on est donc en droit d'attendre qu'avant la fin de cette année il présentera le projet d'un travail populaire, sur la publication et la propagation duquel on prendra plus tard une décision.

Au sujet des travaux publiés par la Société, le secrétaire communiqua que l'on a repris l'édition des *Mémoires* in 4°, dont 20 feuilles et 30 planches sont déjà imprimées et prêtes, que des *Archives Néerlandaises* 40 feuilles et 33 planches sont sorties de presse et que des *Oeuvres complètes de* Christiaan Huygens le dixième Tome est à moitié achevé. Il insista en particulier sur les difficultés qu'il y a à mettre la partie mathématique de la correspondance de Huygens en rapport avec le contenu de ses Journaux et sur la précieuse collaboration de M. le Prof. D. J. Korteweg, membre de la commission de rédaction. L'exemple donné en 1885 par la Société Hollandaise, en rendant accessible à tout le monde tout ce qui reste des travaux d'un des grands prédécesseurs et peut-être rassemblé dans un ordre lisible, a été suivi en 1887 par le Gouvernement Italien qui entreprit la publication des ouvrages de Galilée, en 1897 par une réunion de savants français qui, avec l'aide du Gouvernement Français, se proposèrent de publier les oeuvres de Descartes, et enfin par l'association internationale des Académies qui décida l'année dernière de livrer également à la publicité tout ce que l'on peut réunir des travaux de Leibniz. C'est surtout grâce à la collaboration

de M. le Prof. KORTEWEG que la Société a pu donner aussi l'exemple dans la méthode de classification.

M. le Prof. HUGO DE VRIES prononça ensuite un discours sur la fécondation et la formation des hybrides, auquel il avait été invité par MM. les Directeurs. La traduction française de ce discours est annexée à ce programme.

Après que l'assemblée eut proposé quelques nouvelles questions de concours, elle nomma: comme membres nationaux: MM. le Dr. P. J. H. CUYPERS à Amsterdam, H. E. DE BRUYN à La Haye, le Dr. L. BLEEKRODE à La Haye, le Prof. L. BOLK à Amsterdam et le Dr. F. J. L. KRÄMER à Utrecht.

et comme membres étrangers: MM. W. HITTORF à Munich et P. R. BLONDLOT à Nancy.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1904.

I.

On demande des recherches relatives à la cause, les symptômes et le développement de la maladie connue en Hollande sous le nom de „brûlure du lin" (*vlasbrand*), et aux moyens à employer pour combattre cette maladie avec succès.

II.

On demande: 1°. un aperçu des résultats obtenus jusqu'ici avec des sels de cuivre comme moyen de combattre certaines maladies végétales; 2°. de nouvelles expériences pour combler les lacunes existant encore dans nos connaissances en ce qui concerne la composition la plus convenable des sels de cuivre à employer, les maladies qu'ils permettent de guérir, l'époque la plus propice à l'arrosage, etc.; 3°. de nouvelles recherches relatives à la nature de l'action des sels de cuivre sur le champignon aussi bien que sur la plante nourricière.

III.

La Société demande des recherches nouvelles sur le développement de ce que l'on appelle le feuillet embryonnaire moyen chez l'une ou l'autre espèce d'insectivore de notre pays, p. ex. le hérisson, la musaraigne ou la taupe.

IV.

La Société demande un examen des transformations que subissent pendant la germination les composés potassiques contenus dans les graines végétales.

V.

On a mentionné à diverses reprises des cas d'empoisonnement, chez l'homme ou le bétail, par l'emploi d'une nourriture couverte de champignons de la brûlure ou de la rouille, alors qu'une alimentation avec des substances où ces champignons étaient introduits avec intention a toujours donné un résultat négatif.

La Société demande des recherches pour établir si des parties végétales, où se développe un champignon déterminé de la famille des Ustilaginées ou de celle des Urédinées, ont oui ou non des propriétés vénéneuses, pour déterminer la nature et l'origine du poison actif, s'il y en a un, et décrire les symptômes qu'il produit chez une ou plusieurs espèces animales.

VI.

La Société demande un exposé scientifique des diverses méthodes de préparation du lin, surtout au point de vue de la pratique et des conditions dans lesquelles se trouve cette industrie en Hollande.

VII.

La Société demande une étude sur la nature et la grandeur du changement que l'aberration de sphéricité de l'œil humain subit pendant l'accomodation.

Comme ce changement n'a été observé jusqu'ici que pour un petit

nombre d'yeux, de sorte qu'on ne peut pas encore juger de sa signification générale, il est à désirer que cette étude porte sur un grand nombre d'individus, p. ex. 40. On désire aussi que les observations soient contrôlées par l'application de diverses méthodes.

VIII.

Dans le *Journal de Physique*, année 1900, p. 262, MM. Abraham et Lemoine ont décrit une méthode de détermination de durées excessivement courtes, et s'en sont servis pour établir la loi suivant laquelle disparaissent la double réfraction électro-optique (Kerr) et la rotation magnétique du plan de polarisation.

La Société demande une répétition de ces recherches et l'application de cette méthode à l'étude d'au moins un autre phénomène encore.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1905.

I.

Au milieu du 17e siècle il s'est développé au Japon (voir Cantor, *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*, Bd. III, 1898, pp. 646—650 et aussi *Revue semestrielle des publications mathématiques*, T. VI, 2e partie, pp. 18—23) une science mathématique particulière, dont on ne sait pas au juste jusqu'à quel point elle doit son origine à des influences européennes. Si une telle influence a existé, il n'est pas improbable que la langue hollandaise ait servi de véhicule, de sorte que cette influence aurait émané de travaux hollandais originaux ou traduits.

Quoi qu'il en soit, la Société demande une étude relative à la nature et le degré de développement de cette science japonaise, en même temps qu'une recherche de ses rapports avec la science européenne.

Le délai de cette question de concours, fixé primitivement au 1er *janvier* 1904, *a été prorogé jusqu'au* 1er *janvier* 1905.

II.

On demande des recherches sur la structure et le développement des feuilles panachées.

III.

On demande des recherches sur le degré de fécondité des hybrides, en comparaison des phénomènes correspondants chez des espèces de plantes sauvages et cultivées.

IV.

On demande un aperçu critique des cas connus de variation par bourgeonnement.

V.

On demande de nouvelles recherches sur la structure et le développement de la glande carotide. Cette étude doit s'étendre à toutes les classes des vertébrés.

VI.

On demande de nouvelles recherches sur la genèse des feuillets embryonnaires chez les Arachnides, surtout en rapport avec la question de savoir si les „cellules vitellines" participent, oui ou non, à la formation de l'épithélium instestinal.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des

travaux qui ne seraient reconnus qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. Bosscha, à Harlem.

FÉCONDATION ET HYBRIDITÉ.

DISCOURS PRONONCÉ

PAR

M. le Prof. HUGO de VRIES,

dans l'Assemblée Générale de la Société Hollandaise des Sciences du 21 mai 1903.

Altesse Royale,
Messieurs les Directeurs et Membres,
Honorés Auditeurs.

Vom Vater hab' ich die Statur,
Des Lebens ernstes Führen.
Vom Mütterchen die Frohnatur
Und Lust zu fabuliren.

Le principe, énoncé par Goethe dans ces quatre vers bien connus, est un principe de *dualité*. Ce n'est qu'en apparence que chaque homme est une unité. On y trouve, à côté l'un de l'autre, les héritages de son père et de sa mère. Tantôt ces deux influences se combinent, tantôt elles se contrarient, et l'une fois c'est la première, l'autre fois la seconde qui prédomine. Quiconque a étudié la ressemblance entre les enfants et leurs parents est convaincu de l'exactitude de cette règle. Et que cette règle s'applique également aux animaux et aux plantes, je crois qu'il est inutile d'en donner des preuves.

On peut en dire autant des hybrides. Ces produits de la nature, étranges, contre nature, nous renseignent sur bien des questions, précisément par leurs écarts de la règle ordinaire. Les héritages des parents y peuvent notamment être combinés de telle façon qu'on les reconnaît immédiatement, ou bien de telle manière qu'on ne les distingue qu'avec peine. Il arrive parfois que les deux caractères sont

mélangés dans l'hybride au point que les deux parents paraissent avoir perdu leur individualité. Alors l'hybride nous fait l'effet d'une individualité nouvelle, aussi indépendante que les parents eux-mêmes.

Mais, s'il en est ainsi pour les caractères extérieurs, il n'en est pas de même, du moins dans bien des cas, pour les caractères intimes. La dualité n'est alors que latente et tôt ou tard elle peut se manifester de nouveau. Un des exemples les mieux connus nous est fourni par la pluie d'or, dans son hybride *Cytisus Adami.* Il y a quelques dizaines d'années on pouvait voir, à l'entrée du village de Bloemendael, en venant de la Kleverlaan, dans les jardins de la maison de campagne *de Rijp*, actuellement la propriété de notre Directeur M. A. Stoop, un grand arbuste, aux ramifications nombreuses et étendues, placé à l'extrémité d'un étang peu large et parallèle à la route, et recouvrant un petit pavillon. A cette époque, cet arbuste était renommé et plus d'un habitant de Harlem se rappelle encore l'habitude que l'on avait autrefois de se rendre à Bloemendael au printemps, à l'époque de la floraison des cytises, pour aller admirer cet arbre remarquable.

Il méritait d'ailleurs l'intérêt qu'on lui portait Il produisait notamment trois sortes de grappes; il y en avait qui étaient incarnat, d'autres étaient grandes et jaunes, d'autres encore très petites et pourpres. Les grappes couleur chair appartenaient à l'hybride (*Cytisus Adami*), les jaunes étaient celles de la pluie d'or ordinaire (*C. Laburnum*), les pourpres enfin étaient les grappes d'un arbuste autrefois à la mode, mais que l'on ne trouve plus que rarement dans les jardins d'aujourd'hui (*C. purpureus*). Les feuilles et le mode de croissance des rameaux correspondaient d'ailleurs aux fleurs. La différence était si nette qu'en plein hiver on pouvait dire quelles branches produiraient des fleurs jaunes, quelles autres des fleurs pourpres, et quelles parties de la plante enfin appartenaient au type mixte.

Voilà donc un hybride qui manifeste sa double nature d'une manière toute particulière. Il le fait par une séparation qui se répète chaque année. On y retrouve, purs de tout mélange, les deux types paternel et maternel et pas d'autres que ceux-là. Dans l'hybride ils sont donc bien intimement combinés, mais ils ne se sont pas fusionnés; leurs caractères sont distribués de telle sorte que les influences ordinaires de la croissance les peuvent séparer de nouveau. Les deux types sont donc adjacents, ils régissent ensemble la constitution de l'hybride sans toutefois avoir perdu leur individualité. Ce sont comme des compagnons qui, pendant quelque

temps, travaillent ensemble au même ouvrage, mais dont chacun va tôt ou tard son propre chemin.

Dans cette collaboration des influences des deux parents il arrive parfois que l'une des deux devient prédominante au point que l'autre paraît même inactive. Et cependant les deux héritages sont présents, à côté l'un de l'autre, et peuvent se séparer à l'occasion. Alors l'hybride se divise en deux types d'une manière encore plus simple en quelque sorte que chez la pluie d'or. Tel est le cas pour les jacinthes et les tulipes, dont plusieurs variétés ne sont que des hybrides qui „rétrogradent" de temps en temps, c.à d. produisent des bulbes dans les fleurs desquels on retrouve les caractères ancestraux, restés latents chez l'hybride. Un exemple très instructif d'une pareille réapparition d'un héritage, perdu en apparence, nous est offert par une espèce de Véronique cultivée dans le Jardin botanique d'Amsterdam, la *Veronica longifolia.* C'est une plante vivace élégante, se multipliant par coulants et portant certaines années des milliers de grappes bleu-foncé. C'est un produit hybride de l'espèce bleue et de la variété blanche, mais ses fleurs sont de la même couleur que l'espèce type elle-même. Il trahit cependant de temps en temps sa double nature, notamment en produisant des fleurs absolument blanches. Tantôt ce sont des branches entières qui présentent à partir de la base les caractères de la variété, déjà dans la couleur des feuilles. Tantôt c'est une branche dont l'extrémité porte des grappes bleues qui produit latéralement des grappes blanches. Enfin il arrive aussi qu'une grappe est formée d'un côté de fleurs bleues, de l'autre côté de fleurs blanches. La faculté de former des fleurs blanches, que cette plante a hérité d'un de ses parents, y reste donc latente, mais garde néanmoins la propriété de se manifester de temps en temps en devenant active.

M. Naudin, qui a fait une étude détaillée des caractères externes des hybrides, exprime sa manière de concevoir leur nature dans la thèse suivante: „*L'hybride est une mosaïque vivante.*" Et M. Macfarlane, qui est certainement le plus parfait connaisseur de la structure anatomique des hybrides, déclare que les propriétés des deux parents se retrouvent, pendant toute la vie, dans toutes les cellules de la plante, et que chaque cellule de l'hybride doit donc avoir une structure hermaphrodite.

Ainsi donc, ce que ces quatre vers de Goethe nous révélaient pour les cas ordinaires d'hérédité, les hybrides le confirment. Tout être

vivant, du moins s'il a pris naissance par reproduction sexuelle, réunit en soi les deux héritages des parents. On les y trouve à l'état de mosaïque, intimement combinés il est vrai, mais néanmoins distincts. Il n'y a pas de partie, si petite qu'elle soit, dont on ne puisse indiquer l'origine, et quelque élevé que soit l'âge atteint par l'hybride, il garde au fond de lui-même sa double nature. Celle-ci régit tous ses organes et se manifeste à un degré tantôt plus fort tantôt plus faible, dans certains cas même avec une intensité telle que les deux héritages peuvent être complètement séparés.

Nous basant sur ces faits d'expérience, nous allons maintenant examiner à quels résultats nous ont conduit l'étude des noyaux cellulaires et les recherches sur la fécondation.

Le corps entier, des animaux comme des plantes, est constitué par des cellules, et chaque cellule contient un noyau. Ce noyau est le centre vital de la cellule; c'est la source où elle puise de temps en temps pour rassembler de nouvelles forces. Une cellule à laquelle on enlève son noyau ne meurt pas immédiatement, il est vrai, mais peu à peu la vie s'éteint en elle et elle cesse d'exister au bout d'un temps plus ou moins long. C'est que le noyau règle les fonctions cellulaires; c'est lui qui met en train toute action dans la cellule, c'est donc de lui que dépend ce que la cellule est capable de faire et ce dont elle est incapable. C'est en quelque sorte le bureau central d'où partent les ordres, et ce système de commandements dont il est le dépositaire peut être considéré comme le code des lois auxquelles est soumis tout l'organisme. Chaque plante, chaque animal possède un tel code où est stipulé tout ce que l'organisme est chargé de faire, et toute cellule vivante du corps entier porte dans son noyau une copie de ces lois. Les ordres sont régulièrement donnés, et la même régularité s'observe dans le développement, la croissance, la vie entière.

Pour nous servir encore un moment de l'image que nous venons de choisir, ces petits codes ne font autre chose, en somme, que prescrire aux êtres vivants la répétition des actions vitales, exécutées par leurs ancêtres. Notre image n'est donc que l'expression de cette thèse : que le noyau cellulaire est le conservateur des propriétés héréditaires. HAECKEL le premier a reconnu dans les noyaux le siège de toute hérédité, et après lui HERTWIG et STRASBURGER ont donné à cette conception, par des recherches étendues, des fondements solides. Cette relation entre la cellule et son noyau, on la rencontre partout et toujours; aussi la

manière de voir de Haeckel constitue-t-elle actuellement le principe, universellement admis, de nos idées sur l'essence de l'hérédité.

Un des nombreux points qui attirent notre attention est le rapport entre la grandeur du noyau et celle de la cellule. Aussi longtemps que les cellules sont jeunes et croissent vigoureusement, que leurs organes se développent et se préparent aux diverses fonctions de la vie future, les noyaux jouent un rôle important. Une fois que la croissance est achevée et que tout est réglé dans l'organisme, à part quelques circonstances imprévues il n'y a plus d'ordres à donner. Aussi remarque-t-on que dans les cellules jeunes les noyaux sont relativement gros: ils remplissent alors parfois la moitié de toute la cellule; plus tard ils sont moins en évidence et ne sont pas beaucoup plus grands que p. ex. un des nombreux grains de chlorophylle contenus dans la cellule.

On constate de même que les noyaux sont surtout gros dans celles des cellules qui sont particulièrement chargées de transmettre les propriétés héréditaires. Je veux parler des cellules sexuelles. Ce sont d'une part les cellules ovulaires, d'autre part les cellules spermatiques ou spermatozoïdes, appelés autrefois „animalcules séminaux''. Chez les animaux et les végétaux inférieurs ou cryptogames ces dernières cellules sont ordinairement animées d'un mouvement vif qui leur permet, grâce à certaines influences, à rechercher les ovules. Les végétaux à fleurs produisent des grains de pollen qui germent sur les stigmates, d'où ils tâchent d'atteindre les cellules ovulaires par l'intermédiaire de longs tubes. Ici ce sont ces tubes qui contiennent les cellules spermatiques, et, par la croissance de ces tubes ces cellules sont portées vers les ovules d'une manière absolument passive.

Il est évident que pour ces cellules sexuelles le noyau est la principale raison d'être. Car, dans la reproduction, il est d'importance capitale que le germe acquière précisément les mêmes propriétés que les générateurs. Voilà pourquoi, dans ces cellules, les noyaux sont relativement si grands; dans les cellules spermatiques de mainte plante ils atteignent même des proportions telles qu'ils paraissent constituer le corpuscule tout entier. Ce qui fait que ce n'est que dans ces dernières années qu'on a pu découvrir le protoplasme qui contient ces noyaux et qu'il ne recouvre que d'une pellicule excessivement mince.

La fécondation consiste en une fusion des ovules et des spermatozoïdes. Chaque ovule est fécondé par une seule cellule spermatique. Cela s'opère de telle façon que l'élément mâle pénètre dans l'ovule et

s'avance vers son noyau. Dans la plupart des cas il a toutefois été impossible de distinguer si la cellule mâle toute entière ou bien si son noyau seul vient en contact avec le noyau de l'ovule. Chez les palmiers du genre *Cycas*, dont les feuilles nous sont devenues si familières par les bouquets Makart, il y a des exemples de cas où l'on reconnaît nettement une séparation du noyau du contenu cellulaire. Dès que le spermatozoïde a pénétré dans la cellule femelle, il se scinde en noyau et enveloppe; cette dernière reste en arrière et seul le noyau pénètre plus avant. Il est évident que dans ce cas la fécondation consiste essentiellement en une réunion de deux noyaux, car l'enveloppe ne joue plus aucun rôle dans la suite. Or, tout nous fait supposer que cet exemple est emprunté à un cas où il est aisé de voir ce qui se passe, mais qu'en principe c'est toujours le même phénomène qui se produit. Aussi admet-on généralement que la combinaison des deux noyaux est ce qu'il y a d'essentiel dans la fécondation, et dans les recherches microscopiques la fécondation est souvent appelée l'accouplement des deux noyaux.

En quoi cet accouplement consiste-t-il?

La réponse à cette question a été donnée par un savant belge, van Beneden. Il est vrai qu'au commencement ses assertions n'ont été reçues qu'avec méfiance, mais peu à peu divers savants ont mis en lumière des faits de plus en plus nombreux, qui étaient d'accord avec ses idées, et dans les derniers temps les preuves se sont amoncelées au point que la manière de voir de van Beneden peut être considérée comme tout aussi bien établie que les thèses les plus renommées de cette doctrine si ardue.

La réponse de van Beneden était celle-ci: que les deux noyaux se juxtaposent simplement, sans perdre leur individualité. Même dans les cas où l'alliance est si intime qu'il n'y a plus à reconnaître aucune limite, chaque noyau reste cependant ce qu'il était auparavant. Et cela durant toute la vie de l'organisme. Chaque noyau est donc un être double, une dualité nucléaire, formée d'une moitié paternelle et d'une moitié maternelle. Van Beneden a donné à chacune de ces deux moitiés le nom de *pronucleus*, parce que ce sont les noyaux tels qu'ils existaient avant la fécondation. Et bien qu'il continue à leur donner ce nom pendant toute leur vie, ils les considère cependant comme complètement indépendants. Ce n'est que plus tard, dans la production de nouvelles cellules sexuelles, que van Beneden a admis une sépa-

ration de ces pronuclei, et l'expérience a appris que sur ce point important encore il était dans le vrai.

Chaque noyau dans chaque cellule de notre organisme est donc double et se compose d'un pronucleus provenant du père et d'un autre provenant de la mère. Ils régissent ensemble notre vie et notre développement; ils contiennent ensemble toutes les prescriptions nécessaires et donnent leurs ordres d'un commun accord. Ou plutôt, il est clair que chacun d'eux contient son code complet, et chaque code est une copie du même modèle.

Nous voyons ainsi que l'examen microscopique conduit au même principe de dualisme que GOETHE a reconnu dans sa propre nature, et que nous retrouvons partout, aussi bien dans la fécondation normale que chez les hybrides. S'il est vrai que dans chaque individu les pronuclei qu'il a hérités de son père et de sa mère restent indépendants, nous comprenons comment il est possible d'observer, parfois à un âge avancé, une séparation des deux types. Même cet hybride de la pluie d'or, dont j'ai parlé tantôt, n'est plus pour nous un mystère.

VAN BENEDEN n'est pas parvenu à donner la preuve décisive de sa thèse. Il a bien pu démontrer qu'après la première segmentation nucléaire dans le germe les deux pronuclei peuvent encore être distingués, mais déjà dans la segmentation suivante la limite entre les deux était devenue invisible. Pour faire admettre sa manière de voir, d'autres exemples étaient nécessaires que ceux dont il s'était occupé. Nombre d'espèces, tant animales que végétales, ont dû être mises à l'épreuve. Enfin, on a réussi à trouver des cas où l'on reconnaît nettement ce qui pour VAN BENEDEN n'était encore qu'une conjecture. Nos eaux pluviales contiennent en abondance un animalcule, bien visible à l'oeil nu, qui porte en avant de la tête un seul grand œil, raison pour laquelle il a reçu le nom de *Cyclops*. Il appartient aux crustacés Dans cet animal, ainsi que chez un grand nombre de ses congénères, MM. RÜCKERT et HÄCKER ont constaté le phénomène en question, la dualité des noyaux. Après la fécondation, on reconnaît nettement que les deux pronuclei restent indépendants; on les retrouve après chaque segmentation cellulaire. Au commencement il est aisé de les distinguer; mais plus tard la limite entre les deux devient moins nette parce que leur combinaison devient plus intime. La disparition de la cloison internucléaire se fait plus vite chez une des espèces de cyclopes que chez une autre, mais tôt ou tard cette cloison devient indistincte. Il y a d'ailleurs des

espèces pour lesquelles cette disparition de la cloison, dans les organes où les cellules sexuelles doivent prendre naissance, a lieu si tard, et à un instant si rapproché du moment où ces cellules commencent à se former, que l'on est en droit de dire que l'indépendance des noyaux est assurée pour tout le cycle de la vie.

L'année dernière, M. CONKLIN a découvert dans une espèce de limace, *Crepidula*, une preuve encore plus nette de la dualité permanente des noyaux cellulaires.

Il semble maintenant que la règle constatée dans ces divers cas est générale. Chez tel animal la limite entre les deux pronuclei cessera plus tôt d'être visible que chez tel autre, mais le lien qui unit les deux moitiés devient toujours plus étroit à mesure que le degré de développement de l'organisme est plus avancé. D'ailleurs, la collaboration des pronuclei est soumise à des exigences d'autant plus difficiles à satisfaire que le rôle des noyaux, de mettre de l'ordre dans la construction de l'organisme, devient plus compliqué; il faut donc aussi que leurs surfaces limites s'appliquent l'une contre l'autre d'une manière de plus en plus parfaite. Il se peut qu'au début un contact suivant une surface plane soit suffisant, mais on peut s'imaginer que peu à peu quantité de rides et de proéminences doivent venir augmenter la surface commune. Il est évident que par là la netteté de la surface de séparation doit diminuer.

La dualité de tous les noyaux dans les êtres qui se reproduisent par fécondation une fois admise, conformément aux vers de GOETHE cités tantôt, nous avons à nous demander comment les actions des deux pronuclei se combinent en régissant les phénomènes vitaux. Pour pouvoir répondre à cette question, nous devons d'abord jeter un coup d'œil dans leur structure intime.

Les premiers physiologistes savaient déjà que les noyaux cellulaires ne sont point dépourvus de structure; dans bien des cas ils ont pu y distinguer aisément diverses parties. Ce n'est toutefois que dans la seconde moitié du siècle dernier que FLEMMING, dans le domaine de la zoologie, et STRASBURGER, dans le monde des plantes, ont découvert des méthodes rendant possible une étude plus profonde de leur constitution. Ils ont notamment trouvé que certaines substances colorantes se fixent dans telle partie du noyau mais ne colorent pas telle autre; de cette façon ils ont pu y constater la présence de filaments dans une masse transparente pour le reste. Ces cordons sont universellement connus

depuis sous le nom de filaments nucléaires; on les rencontre partout et ils sont spécialement l'objet de toutes les recherches dans la voie dont il s'agit maintenant.

Cela est tout naturel puisque, d'après les observations de FLEMMING et de STRASBURGER, les phénomènes présentés par ces cordons ont bien vite conduit à cette conclusion qu'eux seuls sont le siège des propriétés héréditaires. Tout le reste de la substance nucléaire n'est en quelque sorte que le milieu dans lequel ils se meuvent, et d'où ils puisent la nourriture dont ils ont besoin. Cette substance reçoit ordinairement le nom de liquide nucléaire. C'est une masse d'une consistance tout juste assez grande pour permettre aux filaments nucléaires de rester en place, tout en exécutant sans encombre leurs mouvements particuliers et très compliqués.

Ces mouvements consistent essentiellement en des raccourcissements et des allongements alternatifs. L'amplitude en est excessivement grande. Dans l'un des états extrêmes les cordons sont gros et courts comme des bâtonnets, dans l'autre ils semblent devenus des centaines de fois plus longs et plus minces. Dans cette seconde extrémité l'exiguité de l'espace ne leur permet pas de rester droits et ils s'enroulent alors en pelote. A l'état de bâtonnets, ils se disposent d'ordinaire autour du centre du noyau comme les rayons d'un astre lumineux. Voilà pourquoi cet état est appelé la phase étoilée tandis que l'autre porte le nom de phase de peloton. Les filaments nucléaires prennent le premier état au moment de la multiplication par segmentation des noyaux et des cellules, ils se transforment dans l'autre afin de communiquer à la cellule, séparément et librement, tous les articles de leur code de lois dont l'application est nécessaire à ce moment. Ce qui fait qu'à chaque division de la cellule la phase pelotonnée succède à la phase étoilée. Ce n'est que quand toutes les cellules ont été formées que cette alternance cesse et désormais les filaments nucléaires restent à l'état de pelote.

Tous les filaments d'un même noyau peuvent être réunis sous la seule dénomination de filament nucléaire; mais il est recommandable pour la netteté de donner ce nom à chaque cordon. Chaque noyau contient donc un certain nombre de filaments nucléaires ou chromosomes. Et comme le nombre de ces chromosomes doit nécessairement être toujours le même, ou à peu près, dans les deux pronuclei réunis les filaments nucléaires sont presque toujours en nombre pair dans les cellules de l'organisme.

M. BOVERI a découvert que chaque filament adhère par une de ses

extrémités à la paroi nucléaire et y reste fixé pendant toute sa vie. Ce point d'attache est le point fixe à partir duquel il s'allonge en se glissant entre les autres, dans les directions les plus variées; mais, quelque compliquée que soit la pelote ainsi formée, elle se dévide toujours sans jamais s'embrouiller.

Assez souvent on a pu reconnaître divers éléments dans ces filaments eux-mêmes. Ils se composent alors de très petits corpuscules, plus ou moins granuleux, agglutinés par une espèce de colle. Ces granulations sont parfois réunies en groupes et quand cela est régulièrement le cas il est possible d'évaluer le nombre des granules d'une manière assez précise. C'est ainsi que M. Eisen a trouvé, dans les noyaux d'une espèce de salamandre, dans chaque pronucleus douze filaments, dont chacun se compose de six parties bien distinctes. Dans chacun de ces groupes il a de nouveau reconnu six grains, constituant les plus petits éléments visibles, ce qui porterait à 400 au moins le nombre de particules pour chaque pronucleus.

Chacune de ces particules serait-elle maintenant le siège d'une seule propriété héréditaire et constituerait-elle la limite de la structure des noyaux? Le microscope nous permettrait-il déjà de pénétrer jusque dans la structure la plus profonde du noyau, ou bien avons-nous des raisons pour admettre une différenciation plus profonde encore? Pour pouvoir répondre à cette question nous devrions savoir quel est le nombre des propriétés héréditaires d'une salamandre, ou en général d'un animal ou d'une plante supérieurs. L'examen de ce problème nous conduirait trop loin; mais il est aisé de se convaincre que l'existence de milliers d'éléments constitutifs est plus probable que de quelques centaines seulement. En effet, ce n'est pas par quelques centaines, mais bien par des milliers de caractères distinctifs qu'un organisme supérieur, animal ou plante, est décrit assez complètement pour qu'il soit convenablement tenu compte de toutes ses propriétés. Au lieu donc de voir dans ces particules réellement les éléments ultimes de la structure cellulaire, nous devons admettre qu'ils ne constituent que la limite de visibilité, mais sont eux-mêmes encore complexes, chacun d'eux se composant, selon toute probabilité, d'au moins une dizaine d'éléments plus petits encore.

Après avoir jeté ce coup d'œil dans la structure interne des noyaux, revenons maintenant à nos considérations sur les deux moitiés qui les composent. Au moment de la fécondation elles s'étaient combinées. Mais combien de temps cette réunion dure-t-elle? Ces deux pronuclei

restent-ils combinés, ou bien se séparent-ils de nouveau tôt au tard? En général il est très facile de répondre à ces questions. Les deux cellules sexuelles qui se réunissent ne contiennent, en effet, chacune qu'un seul pronucleus. Il faut donc que les deux moitiés d'un même noyau se quittent de nouveau dès que la nouvelle génération forme à son tour des cellules sexuelles, c. à d. des ovules et des spermatozoïdes. Quant aux cellules de l'organisme même, les deux pronuclei y restent combinés pendant toute la vie. Ils restent fidèles l'un à l'autre jusqu'à l'âge le plus avancé des organes et des cellules, même après un nombre excessivement grand de segmentations nucléaires, et jusqu'à la fin ils organisent et dirigent, d'un commun accord, toutes les fonctions de la vie. Il y a cependant des cas d'exception, notamment les cas de séparation d'un hybride dont j'ai parlé au commencement.

Voilà pourquoi nous pouvons à présent nous borner à considérer ce qui se passe quand il se forme de nouvelles cellules ovulaires ou spermatiques. Celles-ci se forment d'ordinaire par groupes de quatre. Quand ce sont des ovules, il n'y a généralement qu'une cellule de chaque groupe qui se développe normalement et devient apte à la fécondation; toutes les autres avortent, et font place à la première. Chez les animaux la séparation des deux pronuclei précède d'ordinaire immédiatement la formation de ces groupes. Chez les plantes au contraire il se produit, entre ce phénomène et la formation de nouvelles cellules sexuelles, une série de segmentations cellulaires; chez les fougères il se forme même, dans l'intervalle, toute une génération visible à l'œil nu et dont l'existence est indépendante de la plante mère. Voilà donc un exemple remarquable d'un cas où la vie et la structure de la plante sont plus compliquées que les phénomènes correspondants dans le règne animal. Tout ce qui se produit entre le moment où les deux pronuclei se séparent et celui où la fécondation a lieu porte, dans le règne végétal, le nom de génération sexuelle. Il va de soi que toutes les cellules de cette génération ne possèdent que des pronuclei. C'est ce que l'on remarque du reste au nombre des chromosomes ou filaments nucleaires, qui n'atteint ici que la moitié du nombre des mêmes organes dans les cellules ordinaires de l'organisme. Car, si ce nombre est doublé par la fécondation, il revient nécessairement à la valeur normale par la séparation des pronuclei.

Il est évident que, pour la question qui nous occupe, cette génération sexuelle toute entière n'a qu'une importance secondaire; la sépara-

tion des deux moitiés du noyau est évidemment le point capital. Il n'est donc pas étonnant que, dès les premiers temps des études modernes sur les noyaux, ce point ait vivement intéressé les savants. Avec son coup d'œil prophétique, VAN BENEDEN en a saisi la signification exacte.

Avant la séparation, la limite entre les deux pronuclei est toujours devenue invisible. Nous avons vu, en effet, qu'après la fécondation cette limite finit toujours par disparaître, le plus souvent très tôt, parfois moins vite, parfois même très tard. Il n'est donc pas possible de constater directement la séparation; le seul phénomène frappant est la réduction de moitié du nombre des filaments nucléaires. La totalité est caractéristique pour les cellules organiques, la moitié caractérise les cellules sexuelles. Ou plutôt: dans les cellules sexuelles le nombre de filaments nucléaires est normal, dans les cellules organiques il est deux fois trop grand.

Dans les noyaux cellulaires d'une espèce de sauterelle, examinée par M. SUTTON, peu de temps avant la séparation les filaments nucléaires sont nettement groupés deux à deux, chaque couple étant accolé dans le sens de la longueur. Ici les divers filaments d'un même pronucleus n'ont pas la même longueur et sont donc faciles à distinguer; par contre, dans chaque couple les filaments appartenant à des pronuclei différents sont également longs. Pour se séparer, ils doivent maintenant se détacher l'un de l'autre dans le sens longitudinal. C'est en effet ce que l'on observe. Mais dans la plupart des cas leur juxtaposition est si étroite que les couples de filaments semblent former un cordon unique, et on reçoit alors l'impression que ce cordon se segmente longitudinalement. Tel est d'ailleurs le terme dont on se sert ordinairement pour décrire le phénomène.

Il est tout naturel d'admettre que les deux filaments juxtaposés portent les sièges des mêmes propriétés héréditaires. L'un d'eux les a reçus du père, l'autre de la mère, mais ce sont les mêmes propriétés au demeurant. Cela ne résulte pas seulement des observations de M. SUTTON, que je viens de citer, mais surtout des recherches, particulièrement importantes, faites sur ce point par M. BOVERI. Il va d'ailleurs de soi que, pour se combiner avec succès, les propriétés héréditaires correspondantes, provenant des deux parents, doivent être mises en contact aussi parfaitement que possible.

J'ai admis jusqu'à présent que les deux pronuclei se séparent en

restant tels qu'ils étaient avant leur union, c'est à dire qu'ils sont restés indépendants l'un de l'autre et ne se sont nullement influencés mutuellement. Cette hypothèse est bien simple, il est vrai, mais elle n'est pas en harmonie avec les faits. Au contraire, tout porte à croire que pendant leur union les deux pronuclei ont eu l'un sur l'autre une influence considérable, ayant pour but de combiner des façons les plus diverses les propriétés héréditaires dont ils sont les dépositaires.

Pour bien comprendre cette influence nous devons d'abord examiner quelle est, dans la nature, la signification de la reproduction sexuelle. J'ai donc à expliquer le but de la fécondation. Ce but est en étroite relation avec la dissimilitude des individus, avec leur variabilité générale. Nous admirons les vives couleurs et l'infinité des nuances des jacinthes de Harlem. Mais nous admirons aussi la grande uniformité des divers parterres. Une seule grappe d'une teinte ou d'une forme un peu différente au milieu des autres toutes semblables nous semblerait rompre l'harmonie de l'ensemble. Mais combien la vie ne serait-elle pas monotone si tous les hommes se ressemblaient autant que ces jacinthes d'un même parterre. Or la raison de la différenciation gît dans le mode de multiplication. Les jacinthes d'un même parterre n'ont pas été obtenues par semence, mais elles sont sorties des bourgeons latéraux d'un seul et même bulbe. Pas en une année, il est vrai, mais dans le cours de plusieurs années; dans tous les cas elles ont pris naissance uniquement par multiplication végétative. Leur relation de parenté est la même que celle de milliers de grappes d'un même marronnier, avec cette différence qu'elles ne sont plus reliées par un même tronc.

La règle générale est donc celle-ci: la reproduction asexuelle donne l'uniformité, la reproduction sexuelle la variété.

L'uniformité n'est toutefois pas toujours aussi grande qu'elle n'en a l'air aux environs de Harlem. Depuis longtemps déjà on a l'habitude de dire qu'il n'y a pas deux feuilles semblables sur un même arbre. La méthode actuelle des recherches statistiques nous fait voir presque partout des variations; chaque caractère présente, quand on y regarde de près, de nombreuses divergences, plus ou moins grandes. Mais cette variabilité n'atteint sa plus grande intensité que par la reproduction sexuelle.

A toute époque de la vie les plantes et les animaux sont soumis à l'influence du milieu. Des circonstances favorables, surtout une bonne

nourriture, sont avantageuses pour la croissance et le développement. Cette influence se fait sentir plus fortement pour telle propriété que pour telle autre; et pour toutes les propriétés la force avec laquelle cette influence agit dépend du moment où elle se fait sentir. Or, dans la nature, les conditions vitales sont bien plus dissemblables que là où l'homme tâche de les égaliser artificiellement; c'est ce qui explique déjà pour une grande partie la variabilité ordinaire.

Ce pouvoir de s'accommoder aux circonstances extérieures, et les différences individuelles qui en sont la conséquence, sont de la plus grande importance pour la vie. On peut prétendre en toute sécurité que c'est uniquement par ce pouvoir que de beaucoup le plus grand nombre des espèces triomphent des obstacles que d'autres espèces leur ont dressés. Du reste, dans la société humaine le rôle de cette variabilité n'est pas autre que dans la nature. Parmi les hommes elle se manifeste en ceci, que chaque individu choisit la carrière qui lui paraît la plus convenable. La société entière développe évidemment d'autant plus d'énergie que ce choix se rapproche davantage de la perfection. Ainsi que notre collègue M. Hubrecht l'a développé dernièrement, l'éducation et l'instruction doivent surtout servir à éveiller et à développer autant que possible, dans chaque enfant, ses dispositions naturelles. A mesure que l'on réussit mieux dans cette voie, les différences entre les hommes deviennent plus grandes et l'on satisfait plus parfaitement à toutes les exigences de la société.

Les mêmes circonstances se retrouvent dans le règne végétal, mais d'une façon plus grossière, avec un idéal moins élevé. La plante doit continuer à se développer là où elle a germé. Ses conditions vitales sont donc établies dès sa naissance, elle n'est pas libre de faire un choix. Mais cette difficulté, la nature la surmonte par la production d'une surabondance de graines. Sur chaque coin de terre germent beaucoup plus de plantes qu'il n'en pourra vivre plus tard. S'il existe maintenant entre ces germes des différences suffisamment grandes, il est probable que parmi eux il y en aura au moins un pour lequel ce coin de terre sera un terrain convenable. Ce que les animaux supérieurs atteignent par leur motilité, les plantes y arrivent en sacrifiant de grandes quantités d'individus.

Ainsi donc, le succès de chaque espèce, dans les conditions vitales où elle est placée, dépendra pour la plus grande partie des différences individuelles de ses représentants. Aussi le progrès de la nature

organique réside-t-il essentiellement dans ce principe, source de toute variabilité.

Tâchons maintenant de répondre à la question suivante: Etant données de petites différences individuelles ainsi que le renforcement qu'elles subissent par les modifications inévitables des conditions vitales, quel moyen y-a-t-il de rendre aussi grande que possible la variation des individus? En d'autres termes comment pouvons-nous augmenter autant que possible la probabilité qu'à chaque endroit corresponde un individu approprié?

Nous trouvons ce moyen dans le principe des permutations et combinaisons. Si l'on mélange simplement les propriétés distinctes de divers individus et qu'on abandonne ensuite ce mélange au hasard, il faut que dans des séries de cas se forment tous les groupements imaginables. Tel est le principe de la reproduction sexuelle. Elle combine les différences qui existent dans les individus d'une même espèce et les groupe dans les descendants de toutes les manières possibles. Par là elle fait en sorte que, parmi tous ces descendants, il y en ait toujours un certain nombre qui soient appropriés aux conditions vitales qui leur sont offertes.

Revenons maintenant aux noyaux cellulaires. Nous avons vu que les deux pronuclei, l'un provenant du père, l'autre de la mère, qui sont restés assemblés pendant toute la vie, finissent par se séparer pour pourvoir à la reproduction. Ils ne se séparent toutefois pas sans s'être influencés mutuellement. Quelle est cette influence? Ou plutôt de quelle nature doit-elle être afin qu'il soit satisfait à notre conclusion au sujet de l'utilité de la reproduction sexuelle? La réponse est celle-ci, il doit y avoir eu un échange des porteurs des propriétés héréditaires, et cet échange doit résulter d'un mélange tel que par le seul effet du hasard chaque pronucleus conserve quelques-unes de ses propriétés et emprunte le reste à l'autre.

Il est évident que cet échange n'est pas visible même sous le meilleur microscope. Pour l'étudier on doit examiner ses conséquences dans les propriétés des descendants. Pour un tel examen les hybrides nous sont particulièrement précieux, parce que chez ces organismes l'étude des permutations et combinaisons est beaucoup plus facile que chez les produits de la fécondation normale. En particulier, nous nous servons pour cette étude de ces hybrides dont les parents ne diffèrent l'un de l'autre que par un nombre relativement petit de caractères nettement

tranchés, et tels par conséquent que ces caractères peuvent être reconnus séparément dans l'hybride et dans ses descendants.

Chez ces organismes on peut aisément faire voir que les lois de la probabilité sont vérifiées. L'exemple de M. MENDEL, qui a résolu cette question, il y a quelque temps déjà, dans un cas particulier et d'une façon magistrale, a été suivi dans ces dernières années par un grand nombre de physiologistes, qui se sont proposés de mettre à l'épreuve l'exactitude de ces lois chez les hybrides. Comme caractères à étudier ils ont choisi la couleur des fleurs, des fruits et des feuilles, la présence ou l'absence de poils ou d'épines, la composition chimique des graines et bon nombre d'autres propriétés encore. Chez les hybrides ces caractères présentent certaines combinaisons et chez leurs descendants ils sont permutés d'une infinité de manières. Tous les groupements imaginables, on les retrouve ici dans un mélange des plus variés.

Mais le principe de l'échange, que j'ai tâché de faire saisir pour la fécondation normale, permet de mettre de l'ordre dans ce chaos et d'en établir exactement les résultats par le calcul. Les expériences ont chaque fois confirmé les prévisions et ont ainsi fourni la preuve de la justesse de l'hypothèse.

Il est donc évident que les hybrides ne sont pas soumis à d'autres lois que celles de la fécondation normale, mais ils nous apprennent à connaître ces lois à un autre point de vue. Par là leur importance est encore plus grande, et plus grande aussi la valeur que nous y attachons pour notre conception générale de la nature vivante. Leur étude établit en quelque sorte le passage de l'examen physiologique de la fécondation à l'étude anatomique des noyaux. Ils rattachent cet examen excessivement important à un genre de recherches qui, par l'excessive petitesse des objets, la certitude et la précision de la méthode et la beauté des résultats obtenus, ne le cède en rien à n'importe quelle autre branche.

Ils nous apprennent en outre que le moyen le plus sûr d'arriver à l'explication des mystères de la nature, c'est de combiner les branches les plus diverses des sciences naturelles. Ce n'est que par leur ensemble qu'elles nous montrent la voie à suivre pour soulever le voile qui recouvre encore en plus d'un point les phénomènes de la vie.
